

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica I



TESIS DOCTORAL

**Nanopartículas de ferrita estabilizadas o encapsuladas en
matrices: síntesis y comportamiento magnético**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Maider Virumbrales del Olmo

Directores

Regino Sáez Puche
María José Torralvo Fernández

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA I



TESIS DOCTORAL

**NANOPARTÍCULAS DE FERRITA ESTABILIZADAS O
ENCAPSULADAS EN MATRICES:
SÍNTESIS Y COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO**

Memoria para optar al grado de Doctor
presentada por

Maidier Virumbrales del Olmo

Directores

Regino Sáez Puche

María José Torralvo Fernández

MADRID, 2017



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA I

TESIS DOCTORAL

**Nanopartículas de ferrita estabilizadas o encapsuladas
en matrices: síntesis y comportamiento magnético**

Memoria para optar al grado de Doctor
presentada por

Maidir Virumbrales del Olmo

MADRID, 2017

Directores:

D. Regino Sáez Puche

Catedrático del Departamento de Química Inorgánica I

Dña. María José Torralvo Fernández

Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica I

A mis aitas

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores de Tesis, Dr. Regino Sáez Puche y Dra. María José Torralvo Fernández, por su inestimable ayuda y disponibilidad durante todos estos años. Gracias haberme enseñado tanto.

Quisiera también agradecer al Departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas, así como a sus directores, Dr. Emilio Morán Miguélez y Dr. José Antonio Campo Santillana, por las facilidades prestadas.

Agradecer la financiación aportada por la Comunidad de Madrid (proyecto Materyener, S2009PPQ-1626), el Ministerio de Economía y Competitividad (proyectos MAT2010-19460 y MAT2013-44964-R.) y la Corporación Química VHEM, S.L. (a través del Art.83).

Mi agradecimiento también al CAI de Difracción de Rayos X, CAI de Técnicas Físicas y ICTS-Centro de Nacional de Microscopía Electrónica, por lo medios técnicos prestados que han permitido realizar la caracterización y estudio de las muestras preparadas. Quisiera agradecer al Dr. Esteban Urones Garrote y al Dr. Adrián Gómez Herrero su paciencia por tanto cambio de muestra y sobre todo por haberme enseñado a utilizar la “churrera”. También quisiera agradecer a Emilio Elvira del Taller de Vidrio su disponibilidad y rapidez, y por habernos fabricado artilugios varios que han permitido obtener y medir muchas de las muestras.

Me gustaría agradecer al Dr. Javier Sánchez Benítez y Adrián Adrada Chacón por la realización e interpretación de las medidas de Espectroscopía Raman. Gracias por haberme ayudado tanto.

Quisiera agradecer a la Dra. Verónica Blanco Gutiérrez su inestimable ayuda, sobre todo en entender el magnetismo de estas nanocosas.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud a todos los miembros del grupo de investigación de Estado Sólido, ahora llamado Preparación, caracterización y propiedades de sólidos no moleculares; tanto a los “mayores”; Miguel, Emilio, Carlos, Susana, Khalid, Esther, JM, Toño y David, como a los “pequeños”; Elena, Rebeca, Dani Arenas, Jesús, Pablo, Vero, Dani Muñoz, Rafa, Álvaro, Xabi, Sara e Irene. Agradecer también a Elena Mesa, nuestra gestora, por su ayuda y charlas. Quisiera mencionar de manera especial a mi amigo LCOD (Luis Carlos Otero Díaz), por su humor, las castañas y tartas de Santiago, por preguntarnos todos los días si estábamos trabajando en un “more ambitious project” y por enseñarnos que los pájaros no maman, se dan besitos. Amigo, creo que ya no vas a poder bajar a cambiarme la nota de la Química Estructural porque, por lo menos, la estructura espinela ya la tengo en el capitolio. También mencionar de

manera especial a Álvaro Delgado (Alvarito) por haberme ayudado en muchos aspectos relacionados con esta Tesis. Me alegro de haberte conocido, me llevo un gran amigo.

A mis “ratas enemigas”; Ángel, Beto, Isa, Daniel del, Irma, Achraf y Lau, gracias por las risas en las comidas, cafés, por el apoyo en todo momento y por haber hecho mucho más amena la estancia en esta, nuestra Facultad. Isa, gracias por las conversaciones de patrones, hilvanes y pinzas. Beto, nunca olvidaré nuestra primera conversación sobre perros de caza, hace ya mucho tiempo, gracias por tu amistad. Quisiera hacer mención especial a mi amigo y compañero Angelete. Gracias por todos estos años (desde 2º en ITI-B y la relación conquense), por haber estado ahí siempre, para lo bueno y para lo no tan bueno, gracias infinitas amigo. ¡Sin ti esto no hubiera sido igual!

A María Martínez Negro (es que hay muchas Marías) por los pitis pasivos que te has fumado conmigo, gracias por las charlas y confidencias.

A mis amigos, Ángel, Isa Txina, Isa Guti, Sara, Bea y Jesús. Por todos los momentos vividos durante y después de la carrera, ¡por esta química que nos une!

A mis otros amigos químicos, Lauri, Diego, Nerea, Sierra, Isidro y los derivados de la química; Raúl y Pablo, y la chupipandi de las old skool entera. Gracias por todo lo que me habéis aportado.

A Roberto, que también nos unió la química, sobre todo la relacionada con el níquel, en aquella asignatura de 5º. Gracias por tu apoyo incondicional, paciencia, comprensión, y por haber estado a mi lado durante todos estos años, pero sobre todo en estos últimos meses tan duros.

Por último, y no menos importante, a mi familia. A mis abuelos y tíos (Marina, Ana y Antonio), que de una manera o de otra me habéis ayudado desde que decidí dejar Mondragón para venirme a Madrid a estudiar. Abuelas, siento no poder recetaros ninguna medicina pese a que vaya a ser doctora. A las personas más importantes de mi vida, mi hermano Unai y mis aítas, Alex y Marijo, no tengo palabras para agradeceros todo lo que habéis hecho y hacéis por mí, sin vosotros me hubiera costado mucho tirar del carro, milesker, asko maite zaituztet.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	5
I. Introducción	9
I.1. Aspectos generales	11
I.2. Ferritas tipo espinela MFe_2O_4	12
I.2.1. Estructura cristalina de la espinela	12
I.2.2. Magnetismo en ferritas espinela	15
I.2.3. Magnetismo en ferritas espinela en la escala nanométrica	19
I.2.3.1. Interacciones entre partículas.....	27
I.2.3.2. Efectos de tamaño en nanopartículas de ferrita.....	28
I.3. Métodos de síntesis de nanopartículas de ferrita	30
I.3.1. Estabilización de nanoferritas con moléculas orgánicas.....	32
I.3.2. Encapsulación de nanoferritas en matrices porosas de sílice	37
I.4. Objetivos	39
I.5. Bibliografía	41
II. Materiales y técnicas experimentales	49
II.1. Preparación de nanopartículas de ferrita estabilizadas con moléculas orgánicas	51
II.1.1. Procedimiento experimental	52
II.2. Preparación de nanopartículas de ferrita en matrices mesoporosas de sílice	55
II.2.1. Síntesis de matrices mesoporosas de sílice	55
II.2.1.2. Síntesis de sílice tipo SBA-15.....	56
II.3. Preparación de nanopartículas de ferrita encapsuladas en matrices tipo MCM-41 y SBA-15	57
II.4. Preparación de nanohilos de ferrita	58
II.5. Técnicas de caracterización	59
II.5.1. Difracción de rayos X (DRX).....	59
II.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	59
II.5.3. Adsorción de N_2	59
II.5.4. Espectroscopía en el Infrarrojo	59
II.5.5. Espectroscopía Raman.....	60
II.5.6. Análisis termogravimétrico (ATG)	60
II.5.7. Medidas magnéticas	60
II.6. Bibliografía	61

III. Nanopartículas de ferrita estabilizadas con moléculas orgánicas.....	63
III.1. Caracterización estructural y morfológica	65
III.1.1. Caracterización mediante difracción de rayos X.....	65
III.1.2. Caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión	68
III.1.3. Influencia del método de síntesis en el tamaño de las nanopartículas	82
III.1.4. Caracterización mediante Espectroscopía en el Infrarrojo	87
III.1.5. Análisis termogravimétrico.....	90
III.1.5.1. Cálculo del número de moléculas coordinadas en la superficie de las nanopartículas	96
III.1.6. Evaluación del grado de inversión por Espectroscopía Raman.....	98
III.2. Propiedades magnéticas de las nanopartículas de ferrita estabilizadas con moléculas orgánicas.....	103
III.2.1. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización	103
III.2.1.1. Muestras de composición FeFe_2O_4	103
III.2.1.2. Muestras de composición CoFe_2O_4	109
III.2.1.3. Muestras de composición NiFe_2O_4	116
III.2.1.4. Muestras de composición ZnFe_2O_4	122
III.2.2. Factores que afectan a las propiedades magnéticas.....	129
III.2.2.1. Efecto del tamaño de partícula en la susceptibilidad y magnetización.....	129
III.2.2.2. Factores que afectan a la Temperatura de bloqueo	135
III.2.2.3. Comportamiento superparamagnético	139
III.2.2.4. Efecto de las interacciones entre partículas	143
III.2.2.5. Efecto de la envolvente orgánica en la dureza magnética	146
III.2.2.6. Transición del régimen superparamagnético al régimen paramagnético	147
III.3. Resumen y Conclusiones	150
III.4. Bibliografía.....	153
IV. Nanopartículas de ferrita encapsuladas en matrices inorgánicas y libres de matriz.....	157
IV.1. Caracterización estructural y morfológica	159
IV.1.1. Caracterización mediante XRD y TEM de las matrices mesoporosas de sílice.....	159
IV.1.2. Caracterización mediante XRD y TEM de las nanopartículas de ferrita encapsuladas en las matrices de sílice	161
IV.1.3. Caracterización Textural mediante Adsorción de gases	165
IV.1.4. Caracterización mediante XRD y TEM de los nanohilos de ferrita.....	168

IV.2. Propiedades magnéticas de las nanopartículas de ferrita encapsuladas en matrices mesoporosas y libres de matriz	172
IV.2.1. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización	172
IV.2.2. Factores que afectan a las propiedades magnéticas.....	184
IV.2.2.1. Efecto de la matriz y del tamaño de partícula en la magnetización.....	184
IV.2.2.2. Transición del régimen superparamagnético al régimen paramagnético	192
IV.2.2.3. Efecto de la matriz en la dureza magnética	193
IV.3. Resumen y Conclusiones	194
IV.4. Bibliografía.....	196
V. Conclusiones	199
VI. Anexo.....	205
PUBLICACIONES	207

RESUMEN

En los últimos años los materiales magnéticos nanoestructurados, entre los que se encuentran las ferritas tipo espinela, han sido materiales muy estudiados, debido a las inusuales propiedades químicas y físicas que presentan si se comparan con sus análogos de mayor tamaño de partícula. Estas propiedades únicas, hacen de estos materiales potenciales candidatos para su utilización en múltiples aplicaciones tales como la tecnología de ferrofluidos, catálisis, como agentes descontaminantes o en aplicaciones biomédicas.

Las propiedades magnéticas de las partículas de ferrita espinela en la escala nanométrica, se deben a los efectos de tamaño y efectos de superficie. Uno de los efectos de tamaño más importante en partículas magnéticas monodominio, es el fenómeno del superparamagnetismo, que ocurre por encima de la denominada temperatura de bloqueo (TB). Además, las partículas magnéticas suficientemente pequeñas, presentan una capa de espines cantedos que afecta al número de portadores de momento acoplados, como consecuencia de la alta relación superficie/volumen. En el caso concreto de las ferritas espinela, la disminución del tamaño de partículas da lugar a una variación de la distribución catiónica que también afecta al número de portadores de momento acoplados. Por otra parte, hay que considerar las interacciones entre partículas, que afectan también al comportamiento magnético porque modifican la anisotropía del sistema. Además, las nanopartículas pueden interaccionar con su entorno y estas interacciones también modifican la anisotropía superficial que puede afectar a los parámetros magnéticos. La contribución y fortaleza de estas interacciones puede ser diferente dependiendo de la composición, tamaño de partícula y condiciones de síntesis. La aglomeración de las partículas que modifican su comportamiento magnético hace difícil su utilización en muchas aplicaciones.

Síntesis de ferritas MFe_2O_4 ($M=Fe, Co, Ni$ y Zn) de tamaño de partícula nanométrico

Teniendo en cuenta estas premisas, en este trabajo se han preparado nanoferritas espinela empleando dos estrategias de síntesis, con el principal objetivo de evitar la agregación entre partículas y minimizar las interacciones entre ellas. En primer lugar, se han preparado nanoferritas estabilizadas con moléculas orgánicas. Para ello, se ha empleado un método de síntesis basado en la descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de

ebullición, empleado ácido oleico como agente estabilizante con objeto de controlar el tamaño de las partículas y evitar su agregación. Se han modificado parámetros de la síntesis tales como el precursor, el disolvente y el tiempo de reacción con objeto de obtener partículas con tamaño y forma controladas. Se ha realizado la caracterización estructural y morfológica de las partículas, observándose que las nanopartículas de ferrita obtenidas (con tamaños entre 3 y 16 nm) son monodispersas y con alta cristalinidad. Además, se ha estudiado la coordinación de las especies estabilizantes en la superficie de las partículas, observándose que en la mayoría de los casos, las especies oleato se coordinan en la superficie formando una monocapa completa como ligandos bidentado puente o quelato, con una fortaleza que sigue el siguiente orden: $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \sim \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{FeFe}_2\text{O}_4 \sim \text{ZnFe}_2\text{O}_4$, de acuerdo con el principio “ácido-base/duro-blando”. En algunas muestras, se ha estimado el grado de inversión empleando espectroscopía Raman, observándose que el método de síntesis afecta a la distribución catiónica, y de forma más notable en el caso de ferrita de zinc. Además, se ha estudiado el efecto de la composición, tamaño de partícula, recubrimiento de la superficie e interacciones entre partículas en el comportamiento magnético.

Además, se han preparado nanopartículas de ferrita espinela de composición MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ y Zn) encapsuladas en matrices de sílice mesoporosa tipo MCM-41 y SBA-15, empleando los correspondientes nitratos como precursores de la ferrita. Se ha realizado la caracterización estructural y morfológica de las muestras preparadas, observándose que las nanopartículas de ferrita se encuentran alojadas en los canales de la matriz porosa, con tamaños de partícula de 2.5 nm en la matriz tipo MCM-41 y entre 5 y 8 nm en la matriz tipo SBA-15. Se ha podido así mismo observar que las partículas dentro de los canales se disponen formando hileras, y cuando se elimina la matriz en el caso de los nanocomposites ferrita/SBA, se obtienen nanohilos que mantienen la estructura cristalina espinela y que replican la estructura de la matriz porosa que ha actuado como molde.

Estudio del comportamiento magnético: Superparamagnetismo

Del estudio de las propiedades magnéticas de las partículas estabilizadas con ácido oleico, se deduce que los parámetros magnéticos dependen en gran medida de la composición, así como del tamaño de partícula. Se ha observado que la magnetización, temperatura de bloqueo y campo coercitivo (HC) aumentan al aumentar el tamaño. En las muestras de FeFe_2O_4 , NiFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 , la TB varía entre 10 y 90 K y HC entre 30 y 350 Oe para partículas entre 2 y 12 nm. En el caso CoFe_2O_4 la TB varía entre 30 y 300 K y HC entre 7000 y 15000 Oe para partículas

entre 3 y 9 nm. Además, se ha observado que las interacciones dipolares entre partículas no se evitan por la presencia de las especies estabilizantes, excepto en las muestras de menor tamaño.

En el caso de las partículas encapsuladas en matrices y libres de matriz, los resultados obtenidos indican que las interacciones dipolares son más intensas en los nanohilos de ferrita en comparación con las partículas encapsuladas, de forma que la matriz de sílice es capaz de evitar las interacciones entre partículas vecinas en el eje transversal al canal de la matriz, sin embargo, no es capaz de evitarlas a lo largo del canal, donde las partículas están dispuestas en hileras. Por otra parte, la matriz porosa ejerce una tensión mecánica en las partículas, que da lugar a una alta anisotropía superficial ($K \sim 10^5$ - 10^6 erg/cm³). Esto se traduce en altos valores de campo coercitivo (500-2300 Oe en las ferritas de Fe, Ni y Zn, y ~ 14000 Oe en la ferrita de Co) y campo de la anisotropía ($H_K \sim 14000$ - 18000 Oe), lo que indica que las nanopartículas se comportan como un material magnéticamente duro.

ABSTRACT

In the last years, nanostructured magnetic materials, including spinel ferrites, have been highly studied materials due to the unusual chemical and physical properties they present when compared to their larger particle size analogues. These unique properties make these materials potential candidates for use in many applications such as ferrofluid technology, catalysis, as decontaminating agents or in several biomedical applications.

The magnetic properties of spinel ferrite particles on the nanometric scale, are due to the size effects and surface effects. One of the most important size effect on monodomain magnetic particles is the phenomenon of superparamagnetism, which occurs above the so-called blocking temperature (T_B). In addition, small enough magnetic particles have a layer of canted spins at the surface, which affects the number of coupled moment carriers as a consequence of the high surface/volume ratio. In the case of spinel ferrites, decreasing particle size results in a variation of the cationic distribution which also affects the number of coupled moment carriers. On the other hand, it is necessary to take into account the interparticles interactions, which also affect the magnetic behavior because they modify the anisotropy of the system. In addition, the nanoparticles can interact with their environment and these interactions also modify the surface anisotropy that can affect the magnetic parameters. The contribution and strength of these interactions may be different depending on the composition, particle size and synthesis conditions. These nanoparticles tend to agglomerate and this fact modifies the magnetic properties and it makes difficult to use these materials in many applications.

Synthesis of ferrites MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Ni$ and Zn) with nanometric particle size

Taking into account these premises, in this work we have prepared spinel nanoferrites using two synthetic strategies, with the main objective of avoiding the aggregation between particles and minimizing the interactions between them. First, nanoferrites stabilized with organic molecules have been prepared. For this purpose, a synthesis method based on the thermal decomposition of precursors in high boiling solvents, using oleic acid as a stabilizing agent, has been used in order to control the size of the particles and to avoid their aggregation. Synthesis parameters such as precursor, solvent and reaction time have been modified in order to obtain particles with controlled size and shape. The structural and morphological characterization of

the particles has been carry out, and it has been observed that the ferrite nanoparticles obtained (with sizes between 3 and 16 nm) are monodisperse and with high crystallinity. In addition, the coordination of stabilizing species on the surface of the particles has been studied. In most cases, oleate species are coordinated on the surface to form a complete monolayer as bridge bidentate or chelate ligands, with a strength order: $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \sim \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{FeFe}_2\text{O}_4 \sim \text{ZnFe}_2\text{O}_4$, according to the "acid-base/hard-soft" principle. In some samples, inversion degree has been estimated using Raman spectroscopy, and it is observed that the synthesis method affects the cation distribution, and most notably in the case of zinc ferrite. In addition, the effect of composition, particle size, surface coating and interparticles interactions on magnetic behavior has been studied.

Moreover, nanoparticles with composition MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Zn) encapsulated in mesoporous silica matrices MCM-41 and SBA-15 have been prepared using the corresponding nitrates as ferrite precursors. The structural and morphological characterization of the samples has been carry out, and it has been observed that the ferrite nanoparticles are hosted in the channels of the porous matrix, with particle sizes of 2.5 nm in MCM-41 type matrix and between 5 and 8 nm in SBA-15 type matrix. It was also possible to observe the formation of arranged particle rows inside the porous channels, and when the matrix is removed in the case of the nanocomposites ferrite/SBA, ferrite nanowires have been obtained that maintain the spinel crystal structure and that replicate the structure of the porous matrix that has acted as a template.

The magnetic behavior study: Superparamagnetism

From the study of the magnetic properties of the particles stabilized with oleic acid, can be deduced that the magnetic parameters depend largely on the composition as well as on the particle size. It has been observed that magnetization, blocking temperature and coercive field (H_C) increase with increasing size. In samples of FeFe_2O_4 , NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 composition, T_B varies between 10 and 90 K and H_C between 30 and 350 Oe for particles with particle size between 2 and 12 nm. In the case of CoFe_2O_4 ferrite, T_B varies between 30 and 300 K and H_C between 7000 and 15000 Oe for particles with particle size between 3 and 9 nm. In addition, it has been observed that the dipole interparticle interactions cannot be completely avoided by the presence of the stabilizing species, except in the samples with smaller particle size.

In the case of particles encapsulated in silica matrix and free of matrix, the obtained results indicate that the dipole interparticle interactions are more intense in ferrite nanowires compared to the encapsulated particles, so the silica matrix is able to avoid these interactions among

neighboring particles in the transverse axis of the matrix channel, however, cannot be able to avoid them along the channel, where the particles are arranged in rows. On the other hand, the porous matrix imposes a mechanical stress on the particles, which results in a high surface anisotropy ($K \sim 10^5$ - 10^6 erg / cm³). This results in high coercive field values (500-2300 Oe in Fe, Ni and Zn ferrites, and ~ 14000 Oe in Co ferrite) and anisotropy field ($H_K \sim 14000$ - 18000 Oe), indicating that nanoparticles behave as a magnetically hard material.

I. Introducción

I.1. Aspectos generales

La nanotecnología es un área interdisciplinar dedicada al estudio, diseño, creación, manipulación y aplicación de materiales y sistemas funcionales, mediante el control de los materiales en el rango nanométrico, así como su explotación tanto a escala de laboratorio como industrial. Esta área de conocimiento multidisciplinar incluye un amplio espectro de campos de investigación donde concurren la física y la química del estado sólido, la ciencia de materiales y la biología. Todo lo relativo a la nanociencia se centra en el desarrollo y estudio de materiales nanoestructurados, que se definen como aquellos en los que al menos una de sus dimensiones es menor de 100 nm y que se pueden clasificar en base a diferentes aspectos, como, la dimensionalidad, la composición química (metálicos, cerámicos, poliméricos, composites, etc.) o las propiedades físicas (semiconductores, superconductores, ópticos, magnéticos, catalizadores, etc.)[1], [2].

En este sentido, los materiales magnéticos nanoestructurados han sido, y son, uno de los materiales en la escala nanométrica que más atención ha suscitado entre la comunidad científica. Esto se debe fundamentalmente a las inusuales propiedades que presentan en comparación con sus análogos de mayor tamaño, lo que hace que sean materiales muy interesantes desde el punto de vista de las aplicaciones. De acuerdo con esto, las nanopartículas magnéticas son materiales versátiles, que han sido muy estudiados ya que propiedades como el superparamagnetismo o el comportamiento *spin-glass* pueden ser aspectos relevantes dentro de la ciencia de materiales. Además, el interés de estos sistemas magnéticos nanoestructurados se vio incrementado por el descubrimiento de la magnetoresistencia gigante (GMR) y por fenómenos de magnetotransporte como la magnetoresistencia túnel (TMR), o el efecto Hall gigante (GHE) [3]–[6].

De los materiales magnéticos, las ferritas espinela de composición MFe_2O_4 (M=cación divalente) han sido investigadas durante varias décadas, ya que cuando las partículas son de tamaño nanométrico, sus propiedades únicas las hacen muy útiles en diferentes áreas. Las propiedades magnéticas de las nanopartículas, que vienen determinadas por diferentes factores como, composición, estructura cristalina, tamaño y forma, se pueden entender teniendo en cuenta los efectos de tamaño finito, efectos de superficie y las interacciones entre partículas y con su entorno.

I.2. Ferritas tipo espinela MFe_2O_4

Las ferritas tipo espinela en la escala micrométrica o en *bulk*, son uno de los materiales magnéticos más ampliamente estudiado durante muchos años, pero además, dentro de la nanociencia también este tipo de materiales han dado lugar a numerosos estudios y trabajos ya que la transición de la micro-escala a la nano-escala da lugar a importantes cambios y en las propiedades físicas y químicas del material [7], [1]. Dentro de los materiales magnéticos nanoestructurados, el papel de las ferritas con estructura tipo espinela ha sido y sigue siendo fundamental, siendo uno de los nanomateriales más interesantes debido principalmente a sus especiales propiedades magnéticas. El fascinante comportamiento magnético que presentan cuando se encuentran en la escala nano, hace de estos materiales potenciales candidatos para uso en una gran cantidad de aplicaciones en áreas multidisciplinarias tales como, tecnología de ferrofluidos [8], almacenamiento de alta densidad [9], adsorbentes y catalizadores, descontaminación y tratamiento de aguas [10], [11], y en aplicaciones biomédicas tales como agentes de contraste en resonancia magnética de imagen [12], liberación controlada de fármacos [13], [14] o hipertermia [15]–[17]. A pesar del rápido avance de la investigación en este tipo de materiales, es necesario optimizar los métodos de preparación, para conseguir un control óptimo sobre sus propiedades funcionales, lo que requiere una comprensión en profundidad de la correlación entre su estructura y comportamiento magnético.

I.2.1. Estructura cristalina de la espinela

Las ferritas son compuestos derivados del óxido férrico cuya fórmula general es $(MO)_m(Fe_2O_3)_n$, siendo M un catión, generalmente divalente, como: cadmio, cobalto, cobre, hierro, manganeso, magnesio, níquel, zinc o alguna tierra rara. Las ferritas se clasifican en función del tipo estructural con el que cristalizan, así existen ferritas tipo espinela y granate con simetría cúbica o ferritas tipo magnetoplumbita que presenta simetría hexagonal. La estructura tipo espinela toma el nombre del mineral $MgAl_2O_4$ que fue propuesta por primera vez en 1915 por Bragg [18] y Nishikawa [19] de manera independiente.

La ferritas tipo espinela (grupo espacial $Fd\bar{3}m$, N° 227 [20]) son óxidos mixtos que se representan por la fórmula general $(A)[B]_2O_4$, donde (A) indica los cationes localizados en huecos tetraédricos, mientras que [B] corresponde a los cationes en los huecos octaédricos en un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos [21]. La estructura se puede describir como cadenas de octaedros que comparten aristas, conectados entre sí por tetraedros que comparten una arista con cada cadena de octaedros. La celda unidad de la espinela está formada por 8

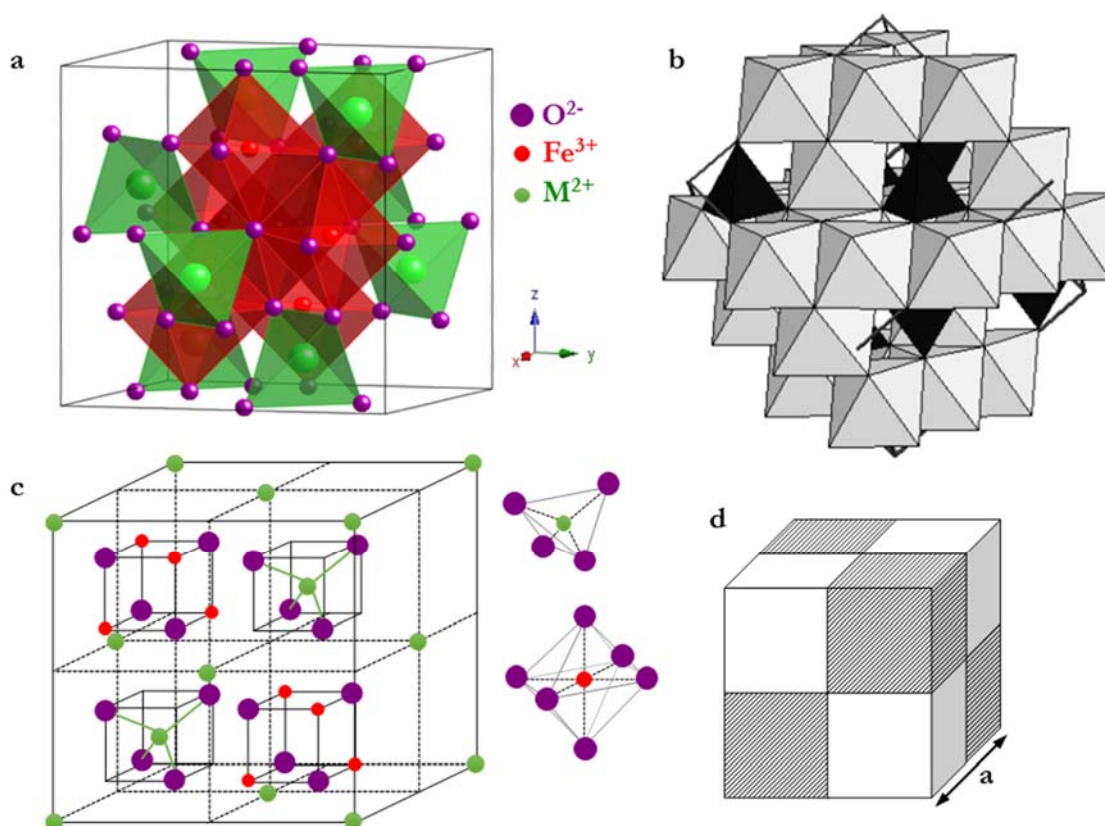


Figura I. 1. Representaciones de la estructura espinela. Celda unidad (a), cadenas de octaedros unidas por tetraedros (b). Celda unidad dividida en octantes (c y d).

unidades fórmula AB_2O_4 , por lo que contiene 32 átomos de O con 1/2 de los huecos octaédricos y 1/8 de los tetraédricos ocupados, esto es, si dividimos la celda unidad elemental de arista a en 8 octantes de arista $\frac{1}{2}a$, como se observa en la Figura I.1, los octantes que están ocupados por cationes (cubo rayado) lo hacen de manera alternada. Esta celda unidad queda constituida por 8 cubos que contienen tetraedros AO_4 y cubos B_4O_4 distribuidos alternativamente, los aniones O^{2-} ocupan vértices alternados en ambos cubos, mientras que los cationes se sitúan en los vértices no ocupados por aniones en el caso de las unidades B_4O_4 y en el centro del cubo en el caso de las unidades AO_4 . Idealmente los iones oxígeno forman una red FCC perfecta, sin

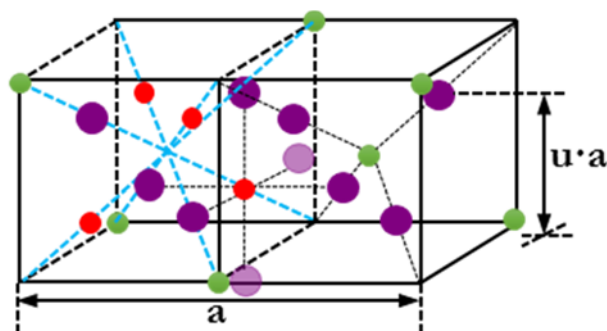


Figura I. 2. Definición del parámetro u .

embargo existen desviaciones en estas posiciones debidas a los cationes metálicos. La distorsión de la red de iones O^{2-} se mide a partir del denominado parámetro del oxígeno u que se define como la distancia entre un plano catiónico (001) de la subred tetraédrica y un segundo plano de la subred aniónica (001). En la Figura I.2 se muestra una representación de dicho parámetro. En la estructura ideal, $u=0.375$ si el origen es el centro de un tetraedro ocupado. En una estructura real, $u \neq 0.375$ ya que el empaquetamiento cúbico compacto de los aniones se va a deformar en mayor o menor grado para acoplar a los cationes. A partir del radio del anión O^{2-} ($R_0=1.32 \text{ \AA}$), del parámetro del oxígeno u y del parámetro de celda a , se pueden calcular los radios del sitios A y B mediante las siguientes expresiones:

$$R_A = \left(u - \frac{1}{4}\right) a\sqrt{3} - R_0 \quad (\text{ec.I.1})$$

$$R_B = \left(\frac{5}{8} - u\right) a - R_0 \quad (\text{ec.I.2})$$

Un aspecto importante de las ferritas espinela es como se distribuyen los cationes en los diferentes huecos de la estructura. Inicialmente se consideró que en una estructura espinela de fórmula general AB_2O_4 , donde A es un catión divalente y B un catión trivalente, el catión A^{2+} ocupa las posiciones tetraédricas y B^{3+} ocupa las posiciones octaédricas. Es lo que se conoce como una espinela con una distribución catiónica normal. Sin embargo, en 1931 Barth y Posnjak [22] sugirieron que podría existir una distribución catiónica diferente a la normal, $(B)[AB]O_4$, que se conoció como espinela inversa. Para poder determinar si un compuesto presentará distribución catiónica correspondiente a una espinela normal o inversa, Verwey y Heilmann [23] establecieron unas reglas que determinan la distribución catiónica en función de la energía reticular (U_R) del compuesto. Además, el tamaño y la energía de estabilización del campo de cristal (EECC) de los cationes formadores de la espinela, también determinan la distribución de cationes en la estructura. De forma general, el valor de U_R de las espinelas normales suele ser mayor que el de las espinelas inversas, pero dependiendo del metal de transición que se introduzca en la estructura la EECC compensa la diferencia de energía reticular entre espinelas normales e inversas. Los cationes se posicionarán dentro de la red en los sitios que tengan una energía de estabilización mayor, así los metales de transición divalentes como Ni, Co y Fe, formarán espinelas inversas por la elevada EECC de las posiciones B. Por otro lado, si la diferencia energética entre A y B es pequeña o nula, el factor determinante será el valor de U_R . Por otra parte, entre espinelas completamente normales o inversas existen otros ordenamientos catiónicos que corresponden a espinelas mixtas. Se pueden formular como $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{1-x}B_1]O_4$

donde x es el grado de inversión ($0 < x < 1$) que afecta al parámetro de celda y a las propiedades del compuesto.

I.2.2. Magnetismo en ferritas espinela

Las ferritas espinela constituyen los primeros ejemplos de materiales en los que Néel explicó su teoría del antiferromagnetismo. Para explicar las propiedades de estos compuestos postuló el ferrimagnetismo, como una extensión del antiferromagnetismo. El ferromagnetismo y el antiferromagnetismo son fenómenos relacionados con una fuerte interacción entre los momentos de los átomos, superior a la energía térmica, que determinan la orientación paralela o antiparalela de los espines en el cristal por debajo de las temperaturas de Curie y de Néel respectivamente [24]. Dichos puntos marcan la transición al estado paramagnético. En los materiales ferrimagnéticos, el modelo más sencillo supone la existencia de dos subredes cuyos espines tienden a ser antiparalelos, aunque dentro de cada subred la interacción es ferromagnética. Como el momento es distinto para cada subred, del acoplamiento resulta una magnetización neta.

El orden magnético, se debe a la interacción de intercambio propuesta por Heisenberg y Dirac [25], [26], que ocurre entre los espines desapareados de átomos adyacentes y refleja la efectividad del solapamiento de las funciones de onda de los electrones. La energía de intercambio (U_{ij}) de dos átomos (i, j) se expresa como $U_{ij} = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ (modelo de Heisenberg), donde J es la integral de canje que está relacionada con la efectividad del solapamiento de las funciones de onda, y S_i y S_j son los espines de los electrones desapareados de los dos átomos.

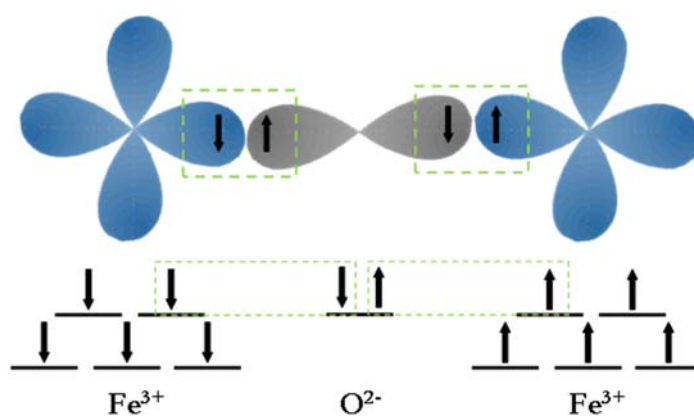


Figura I. 3. Representación esquemática de la interacción de superintercambio con ángulo M-O-M de 180°.

El mecanismo de interacción de espines en las ferritas MFe_2O_4 , ocurre de un modo indirecto debido a que los cationes metálicos se encuentran muy lejos para interactuar directamente entre ellos. Este mecanismo de canje indirecto, que fue propuesto por Zenner [23] y desarrollado por Anderson y Hasewaga [27], se conoce como interacción de superintercambio. Esta interacción ocurre entre los electrones 3d desapareados de los iones metálicos y los 2p de los aniones O^{2-} . Aunque el anión oxígeno no es portador de momento porque su capa de valencia está completa, los iones metálicos pueden perturbarlo, dando lugar a una interacción entre los espines de los electrones del orbital p del oxígeno con los electrones de los orbitales d de los cationes adyacentes (Figura I.3). En ferritas espinela, la magnitud de la interacción de superintercambio depende del ángulo catión-O-catión y de la distancia de intercambio. En la Figura I.4 se muestran los posibles caminos de interacción de superintercambio de los cationes Fe^{3+} de la espinela. Debido a que el ángulo A-O-B es más próximo a 180° que los ángulos B-O-B y A-O-A se espera que las interacciones entre los cationes AB sean más fuertes que para los cationes pares AA y BB. La interacción de superintercambio más eficaz es la que corresponde a un ángulo de 126° ya que el camino de intercambio es más largo para la interacción que

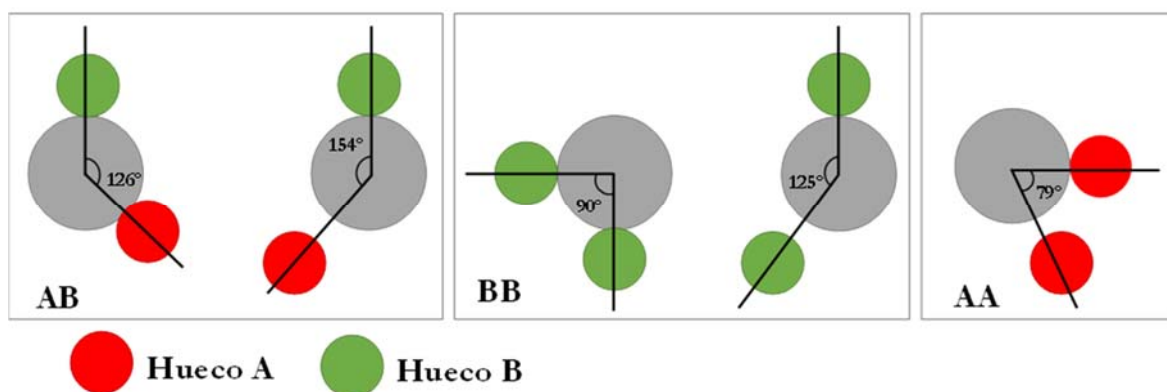


Figura I. 4. Posibles caminos de interacción de superintercambio entre los cationes Fe^{3+} situados en sitios A y B de la red cristalina espinela.

corresponde a un ángulo de 154° . Además, la interacción $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ es más eficaz que la interacción $Fe^{3+}-O-M^{2+}$ debido a la configuración electrónica de los cationes Fe^{3+} . Como consecuencia, la interacción de superintercambio ocurre, tanto en las espinelas con distribución catiónica normal como las inversas, entre dos iones Fe (III) con los espines antiparalelos. En la Figura I.5 se representa la estructura magnética de las ferritas espinela con distribución catiónica normal (Figura I.5a) e inversa (Figura I.5b). En la estructura espinela los momentos magnéticos de cada catión se alinean en subredes como consecuencia de la interacción de superintercambio. En una ferrita normal (Figura I.5a), los cationes M^{2+} se encuentran en los huecos tetraédricos y

los cationes Fe^{3+} forman dos subredes magnéticas en huecos octaédricos con momentos antiparalelos ya que el solapamiento de orbitales en la interacción de superintercambio favorece una orientación antiferromagnética Fe-O-Fe. En las ferritas con una distribución catiónica inversa, las dos subredes magnéticas de Fe^{3+} en los huecos octaédricos y tetraédricos presentan momentos antiparalelos, y la subred de cationes M^{2+} y cationes Fe^{3+} , ambos en huecos octaédricos, presentan un orden ferromagnético (Figura I.5b). Por lo tanto, el momento resultante, tanto en una espinela normal como inversa, es el aportado por los cationes M^{2+} . Cuando una ferrita presenta una estructura de espinela mixta, el momento resultante depende de la distribución de los cationes en los sitios octaédricos y tetraédricos, es decir, del grado de inversión x .

Tanto la magnetita, ferrita de cobalto y ferrita de níquel, presentan una distribución catiónica correspondiente a una espinela inversa, son ferromagnéticas por debajo de la temperatura de

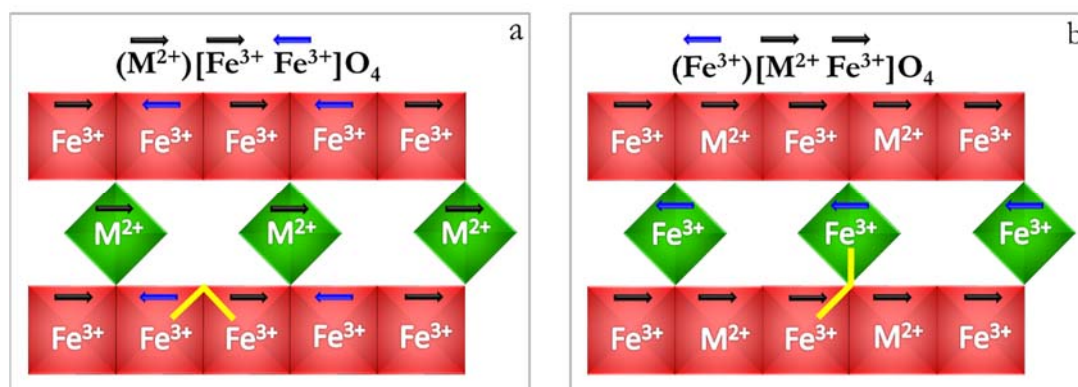


Figura I. 5. Orientación de las subredes de los momentos magnéticos atómicos en la ferrita espinela normal (a) y en la ferrita espinela inversa (b).

Curie (T_C $\text{FeFe}_2\text{O}_4=850\text{K}$, T_C $\text{CoFe}_2\text{O}_4=858\text{K}$ y T_C $\text{NiFe}_2\text{O}_4=793\text{K}$) [21], [28]. La ferrita de zinc presenta un orden catiónico correspondiente a una espinela normal y comportamiento antiferromagnético por debajo de la temperatura de Néel ($T_N=10.5\text{K}$). A la temperatura de orden la energía térmica rompe el orden magnético entre las subredes y dentro de ellas. El hecho de que las ferritas con estructura de espinela inversa presenten temperaturas de orden mucho más elevadas que las espinelas normales, se debe a que la interacción de superintercambio entre las subredes es más fuerte. El orden magnético solo es efectivo por debajo de la temperatura de orden. A temperaturas superiores el material se comporta como paramagnético y en respuesta a un campo magnético aplicado sigue la Ley de Curie o Curie-Weiss.

En materiales ferromagnéticos, a temperaturas inferiores a la temperatura de orden (T_C), los momentos magnéticos de los átomos están todos alineados a escala microscópica [28]. Pero a escala macroscópica, el momento magnético total del material puede ser muy inferior al

momento de saturación o incluso nulo. La magnetización de un material ferromagnético por debajo de T_c depende del campo magnético aplicado, por lo que es necesario aplicar un campo magnético externo (H_{ext}) para inducir la imanación del material y alcanzar la saturación (o máximo alineamiento). Este fenómeno se debe a que los materiales ferromagnéticos están compuestos por regiones o dominios magnéticos [29][30]. En ausencia de campo, los dominios se encuentran orientados al azar y la magnetización es nula.

El comportamiento magnético del material se puede describir mediante parámetros como la remanencia, campo coercitivo magnetización a la saturación y temperatura de Curie. El campo coercitivo indica la dureza magnética del material y la relación entre la magnetización remanente y la de saturación revelan la capacidad de desmagnetización del material.

Por otra parte, las propiedades magnéticas de un material se ven muy afectadas por la anisotropía magnética. Como consecuencia de la anisotropía magnética, se puede observar en el material que la magnitud de una determinada propiedad magnética varía en función de la dirección, siendo favorecidas aquellas direcciones que satisfacen la condición de equilibrio energético. Las direcciones en las que la alineación de los momentos reduce al mínimo la energía almacenada en el material son conocidas como direcciones de fácil magnetización. Existen distintos tipos de anisotropía, que contribuyen a la anisotropía total del sistema, entre los que se pueden citar [31][32]:

- Anisotropía magnetocristalina. Está directamente relacionada con la estructura cristalina del material y se debe fundamentalmente a la interacción espín-órbita. Cuando un cristal es sometido a un campo magnético externo, los espines tratan de alinearse en la dirección del campo aplicado. Este movimiento de alineación intenta arrastrar a su vez al orbital que se encuentra fuertemente acoplado a la estructura del cristal. Si la energía no supera las interacciones espín-órbita y órbita-red, la magnetización mostrará las direcciones preferentes de la estructura cristalográfica de la muestra. Por tanto, la anisotropía magnetocristalina depende de la estructura cristalina y de la configuración electrónica de los cationes portadores de momento.

- Anisotropía de forma. La forma de una partícula puede producir anisotropía debido a la energía magnetostática almacenada en ella. Si la partícula es esférica, la magnetización será isotrópica, pero si no lo es, la magnetización se verá favorecida en la dirección del eje más largo de la partícula.

- Anisotropía de superficie. La anisotropía de superficie se produce en muestras de tamaño de partícula muy pequeño, en las que la relación área superficial/volumen de partícula es alta. La ruptura de simetría en la superficie de la partícula da lugar a una alta energía de anisotropía.

I.2.3. Magnetismo en ferritas espinela en la escala nanométrica

En nanopartículas magnéticas, existe un tamaño crítico de partícula (D_{crit}) por debajo de cual no es favorable energéticamente la formación de paredes de dominio [33]. Este tamaño crítico, que marca la frontera entre partículas multidominio y monodominio [34], depende del material y se puede expresar como:

$$D_{crit} \approx \frac{9\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_s^2} \quad (ec.I.3)$$

donde A es la constante de intercambio [35], K_{eff} la constante de anisotropía efectiva, μ_0 es la constante de permeabilidad y M_s es la magnetización a la saturación. La estimación del tamaño crítico considera que las partículas son esféricas y no interaccionan [36], ya que las partículas que interaccionan o con una gran anisotropía de forma dan lugar a un tamaño crítico mayor.

La teoría del superparamagnetismo fue postulada por primera vez por Bean y Livingston [34] en 1930. En primera instancia, se considera que el momento magnético atómico (μ_{at}) de una partícula se mueve coherentemente como consecuencia del acoplamiento ferromagnético entre los espines de los electrones desapareados de un átomo. Teniendo en cuenta el número de átomos magnéticos de la partícula (N), el momento magnético total de la partícula (μ) se puede definir como un vector clásico de magnitud $\mu = \mu_{at}N$. El fenómeno del superparamagnetismo se puede entender considerando el comportamiento de una partícula monodominio aislada. La rotación coherente del momento magnético en partículas monodominio, con ausencia de interacciones y con anisotropía uniaxial, se describe por el modelo propuesto por Stoner y Wohlfarth [37]. La energía de anisotropía (E_a), que es la responsable de mantener el momento magnético en una determinada dirección, se expresa como:

donde, K_{eff} es la constante de anisotropía, V el volumen de la partícula y θ en ángulo entre el eje

$$E_a = K_{eff}V\sin^2\theta \quad (ec.I.4)$$

fácil y el momento magnético (μ). La barrera de energía (KV) viene dada por el producto del volumen de la partícula por la constante de anisotropía y representa la energía de anisotropía que hay que vencer, en ausencia de campo magnético, para que el momento de la partícula pueda rotar (Figura I.6b).

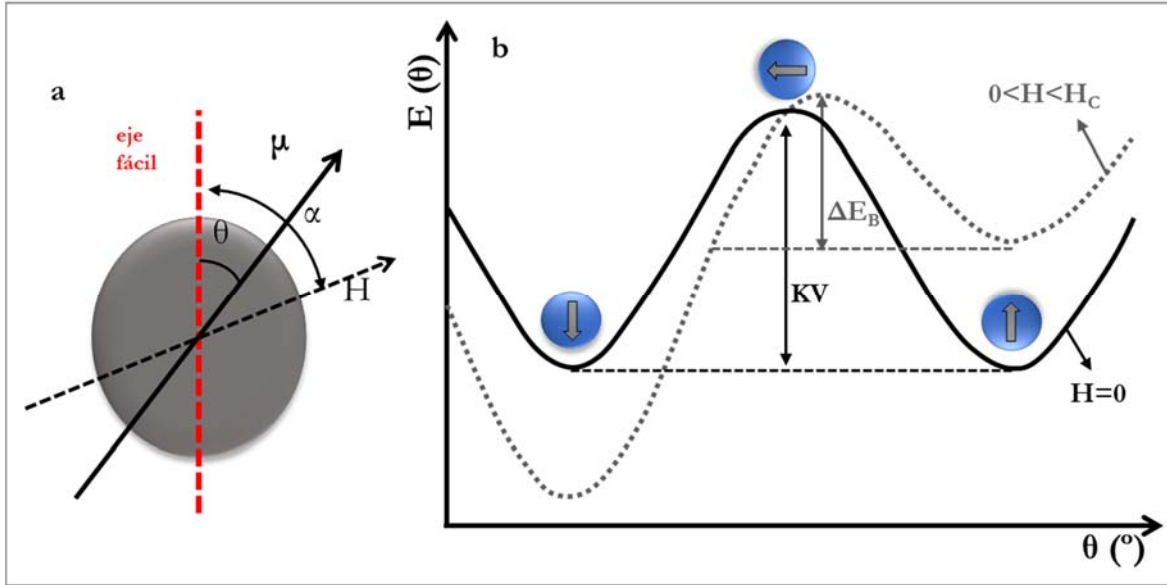


Figura I. 6. Representación de una partícula uniaxial, donde θ es el ángulo formado por el momento μ y el eje de fácil magnetización y α corresponde al formado por el campo aplicado H y el eje de fácil magnetización (a). Dependencia angular de la barrera energética para la rotación del momento magnético de una partícula monodominio, en ausencia de campo magnético externo y con un campo aplicado menor al campo coercitivo (H_c) del material (b).

Si el sistema se encuentra en presencia de un campo externo, la barrera de energía se modifica. La energía de anisotropía se expresa entonces como:

$$E_a = K_{eff}V \sin^2\theta - \mu \cos(\alpha - \theta) \quad (\text{ec.I.5})$$

donde α corresponde al ángulo que forman el campo aplicado y la dirección de fácil magnetización. Por lo tanto, la barrera de energía depende del campo magnético aplicado (H) como indica la ecuación I.7 [38]:

$$\Delta E_B = K_{eff}V \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^2 \quad (\text{ec.I.6})$$

$$H_K = \frac{2K}{M_S} \quad (\text{ec.I.7})$$

donde H_K es el campo de la anisotropía para cristales con simetría cúbica [39].

El modelo de Stoner-Wohlfarth se limita a temperaturas próximas a 0K, ya que no tiene en cuenta la agitación térmica del sistema. La barrera de energía separa dos estados energéticamente equivalentes de la dirección de magnetización, de forma que, en partículas suficientemente pequeñas, la energía térmica ($k_B \cdot T$) es capaz de vencer la barrera de energía ($K_{eff} \cdot V$) y el momento magnético gira libremente en ausencia de campo magnético aplicado. Este fenómeno

de fluctuación del momento magnético por la acción de la energía térmica fue descrito por Néel [40] y se caracteriza por un tiempo de relajación de la partícula (τ), que puede ser descrito con una ley de tipo Arrhenius:

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \quad (\text{ec.I.8})$$

donde M_0 es la magnetización inicial. Este tiempo característico de fluctuación del momento de la partícula depende de la barrera de energía de acuerdo con la expresión de Néel-Brown:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{\kappa_B T_B}\right) \quad (\text{ec.I.9})$$

donde, κ_B es la constante de Boltzman y τ_0 está asociado con la frecuencia de giro del momento magnético de la partícula entre los sentidos opuestos del eje de fácil magnetización (con valores de entre 10^{-9} 10^{-11} s [32]) y depende de parámetros del material (tamaño, anisotropía), del campo magnético externo y de la temperatura [41].

En estos sistemas el comportamiento magnético observado depende del tiempo de medida τ_m de la técnica experimental utilizada con respecto al tiempo de relajación τ propio del sistema asociado a la barrera de energía. Si $\tau_m > \tau$, la relajación se produce más rápido que la orientación de la magnetización, observándose que el conjunto de partículas se comporta de modo análogo a un sistema paramagnético. Si por el contrario $\tau_m < \tau$ la relajación del sistema ocurre lentamente y se observan propiedades cuasiestáticas como en los sistemas magnéticamente ordenados. Este estado es lo que se denomina régimen bloqueado y ocurre por debajo de a una temperatura denominada de temperatura de bloqueo (T_B) y depende del tiempo característico de medida τ_m . De esta forma, suponiendo un tiempo de medida $\tau_m = 100$ s, que las partículas no interaccionan y son monodominio, se puede calcular la temperatura de bloqueo como [4]:

$$T_B = \frac{K_{eff}V}{25\kappa_B} \quad (\text{ec.I.10})$$

Teniendo en cuenta que la expresión de Néel-Brown corresponde a un modelo que no considera el campo magnético aplicado, y que afecta a la barrera de anisotropía de acuerdo con la ecuación I.6, se puede definir la temperatura de bloqueo como:

$$T_B = \frac{K_{eff}V(1 - H/H_K)^2}{25\kappa_B} \quad (\text{ec.I.11})$$

De acuerdo con esto, el volumen crítico para el comportamiento superparamagnético es directamente proporcional a la temperatura, es decir, cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el tamaño crítico de las partículas y todas aquellas que tengan un tamaño menor o igual al crítico estarán en el régimen superparamagnético. Además, si tenemos una distribución de tamaños de partícula, al aumentar la temperatura cada vez más partículas irán entrando en el régimen superparamagnético.

La constante de anisotropía efectiva, K_{eff} , es la suma de todas los posibles tipos de anisotropía que poseen las partículas, magnetocristalina, de forma, de superficie, y de intercambio [42]. En partículas suficientemente pequeñas, se puede hacer una aproximación, asumiendo que las partículas presentan simetría esférica con diámetro D , una superficie S y volumen V . De esta forma la anisotropía efectiva queda como [36], [43]:

$$K_{eff} = K_V - \left(\frac{6}{D}\right) K_S \quad (\text{ec.I.12})$$

donde, K_V es la constante de energía de anisotropía del interior de la partícula (*core*) y K_S corresponde a la anisotropía superficial. La contribución de la componente superficial a la anisotropía, adquiere mucha importancia cuando las partículas son muy pequeñas, debido fundamentalmente a la alta relación superficie/volumen [44]. Además, la adsorción de moléculas en la superficie de las partículas puede afectar de manera significativa a la anisotropía superficial, y por tanto a la anisotropía efectiva [45], [46]. Esta anisotropía superficial afecta enormemente a las propiedades magnéticas de las nanopartículas, ya que los espines de la superficie tienen diferentes propiedades a los del *core* de la partícula. Esto se debe a que los espines del interior están fuertemente acoplados, mientras que los espines de la superficie están canteados y no contribuyen al momento magnético total de la partícula [47]. En este sentido, algunos autores han propuesto una dependencia de la magnetización a la saturación con el espesor de la capa superficial de espines canteados [48]:

$$M_S = M_0 \left[1 - \left(\frac{6t}{D}\right) \right] \quad (\text{ec.I.13})$$

donde M_0 corresponde a la magnetización del material en bulk y t corresponde al espesor de la capa superficial desordenada.

Si se considera un conjunto de partículas monodominio, cada una con un momento magnético μ y con los momentos magnéticos de cada átomo dentro de cada partícula acoplados ferromagnéticamente, la rotación del momento magnético ocurrirá al unísono como consecuencia del fuerte acoplamiento. De esta forma, el tratamiento estadístico de este sistema puede seguir la misma formulación clásica del paramagnetismo, aunque con momentos magnéticos mucho mayores que los correspondientes a los portadores de momento independientes. Cada momento magnético tiene una cierta energía potencial (E_p):

$$E_p = -\mu H \quad (\text{ec.I.14})$$

asociada con el campo magnético aplicado que tiende a alinear los momentos magnéticos de las partículas [49]. Si el sistema, que se encuentra en presencia del campo magnético H , ha alcanzado el equilibrio térmico a una temperatura T , es decir, todas las partículas están en el régimen superparamagnético, la magnetización del material tendrá un valor máximo que corresponde al alineamiento de todos los momentos con el campo. Es decir, esto ocurre cuando la energía térmica se iguala a la energía potencial. Esta magnetización corresponde a la magnetización a la saturación (M_s) y cuanto mayor es el momento magnético de la partícula, menor es el campo necesario para alcanzar la saturación (H_s). El campo necesario para alcanzar la saturación viene dado por la aproximación:

$$\mu_{eff} H_s \approx \kappa_B T \quad H_s = \frac{\kappa_B T}{\mu} \quad (\text{ec.I.15})$$

La magnetización del material se relaciona con su magnetización a la saturación como indica la función de Langevin (\mathcal{L}):

$$\mathcal{L}(a) = \frac{M}{M_s} = \coth(a) - \frac{1}{a} \quad \text{donde,} \quad a = \frac{\mu H}{k_B T} \quad (\text{ec.I.16})$$

$\mathcal{L}(a) \rightarrow 1$ para valores grandes de a , es decir, altos campos y temperaturas bajas (régimen bloqueado), que es cuando el sistema alcanza la saturación. Sin embargo, para valores pequeños de a , es decir, campos magnéticos bajos o altas temperaturas (régimen de Curie), la función de Langevin se puede expandir en serie de potencias:

$$\mathcal{L}(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} - \frac{2a^5}{945} \dots \quad (\text{ec.I.17})$$

Cuando $\mathcal{L}(a) \rightarrow 0$, la función de Langevin se aproxima a una línea recta con pendiente $a/3$. De esta forma, la magnetización de la partícula presenta una relación lineal con el campo magnético [4]:

$$M(H, T) = \frac{N\mu^2 H}{3k_B T} \quad (\text{ec.I.18})$$

donde, N es el número de partículas por unidad de volumen ($N = 1/V$) y μ es el momento magnético por partícula ($\mu = M_S V$). Así la Ley de Curie se puede expresar como:

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N\mu^2}{3k_B T} = \frac{M_S \mu}{3k_B T} \quad (\text{ec.I.19})$$

En los materiales en *bulk*, en el régimen paramagnético la representación de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura, describe una línea recta y a partir de la pendiente, se puede calcular el momento magnético efectivo del material. Sin embargo, en materiales con un comportamiento superparamagnético, la inversa de la susceptibilidad describe una curva que varía con la temperatura de forma progresiva. El cambio de pendiente de la curva está asociado a la transición del régimen superparamagnético al régimen paramagnético que ocurre de manera gradual. El cambio de pendiente de la curva para temperaturas $T < T_O$ (T_O , temperatura de orden) se debe a que la energía térmica rompe progresivamente el orden entre partículas, mientras que el cambio de pendiente para temperaturas $T > T_O$, se debe a que la energía térmica rompe progresivamente el orden interno de las partículas. Por tanto, el cambio de pendiente está asociado a un momento magnético efectivo de cada partícula, que es el momento superparamagnético (μ_{SP}). A partir de la pendiente de la representación de la inversa de la susceptibilidad, en rango de temperaturas comprendido de entre T_B y T_O , se puede calcular la variación del momento superparamagnético con la temperatura mediante la siguiente expresión [50], [51]:

$$\mu_{SP}(T) = \frac{3k_B}{M_S} \left[\frac{\partial(1/\chi)}{\partial T} \right]^{-1} \quad (\text{ec.I.20})$$

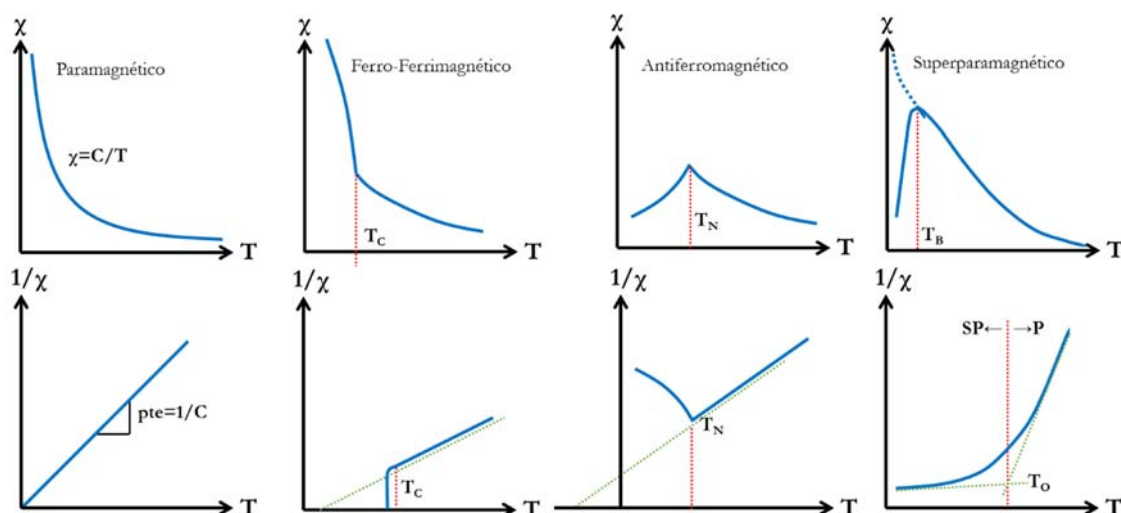


Figura I. 7. Comparación de la dependencia de la susceptibilidad χ (y de su inversa) con la temperatura en materiales paramagnéticos, ferro-ferrimagnéticos, antiferromagnéticos y superparamagnéticos

El máximo valor de momento superparamagnético debe coincidir con la T_B , temperatura a la cual, la mayor parte de las partículas se encuentran en el régimen superparamagnético. A temperaturas superiores a T_B , el momento superparamagnético cae rápidamente porque la energía térmica se opone al orden que impone el campo, y no todas las partículas contribuyen al momento magnético. Cuando la temperatura alcanza la temperatura de orden (T_o), el μ_{SP} disminuye, ya que algunas partículas comienzan a entrar en régimen paramagnético. El momento magnético efectivo (μ_{eff}) en el régimen paramagnético tiene un valor de unos pocos μ_B dependiendo de los iones magnéticos del material. Sin embargo, en el régimen

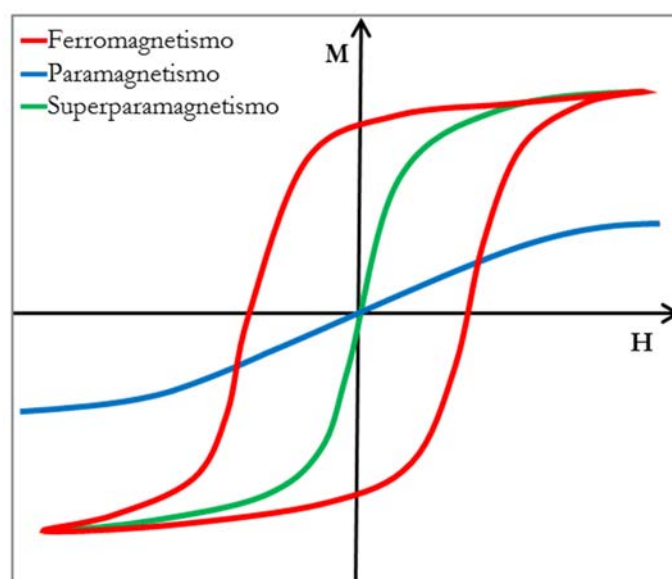


Figura I. 8. Curvas M vs. H correspondientes a un comportamiento ferromagnético, paramagnético y superparamagnético.

superparamagnético, el momento efectivo toma valores varios ordenes de magnitud mayores ($\mu_{SP} \sim 10^2 - 10^7 \mu_B$). Además, el comportamiento superparamagnético, que ocurre entre $T_B - T_O$, se caracteriza por la forma sigmoidea (S pronunciada) y la ausencia de histéresis en las curvas de magnetización frente al campo aplicado, altos valores de magnetización y campos a la saturación menores que en el caso de del régimen paramagnético.

Por otra parte, en la región de altos campos magnéticos aplicados, la dependencia de la magnetización espontánea con el campo aplicado y la temperatura se puede describir por la ley empírica:

$$M_S(H, T) = M_0 \left(1 - BT^{3/2} \right) \quad (\text{ec.I.21})$$

Esta dependencia de $M_S = f(T)$, se conoce como Ley de aproximación a la saturación, que se denomina Ley de Bloch en materiales bulk [52]–[54]. De acuerdo la con Ley de aproximación a la saturación, para una determinada temperatura, la dependencia de la magnetización con el campo aplicado se puede describir según la expresión [55], [56]:

$$M(T) = M_S \left(1 - \frac{a}{\sqrt{H}} - \frac{b}{H^2} \right) + cH \quad (\text{ec.I.22})$$

$$b = \frac{8}{105} \frac{K_{eff}^2}{M_S^2} \quad (\text{ec.I.23})$$

donde a es una constante que depende de los defectos y de la energía magnetostática, b se atribuye al efecto de la anisotropía del sistema y c corresponde a la susceptibilidad en la zona de altos valores de campo aplicado.

Una de las propiedades magnéticas que cambia con el tamaño de partícula es el campo coercitivo (H_C). Como se ha comentado previamente, los materiales masivos o *bulk*, están constituidos por multidomonios que poseen momentos con distinta orientación separados por paredes de dominio. El mecanismo de magnetización se realiza por movimiento de estas paredes de dominio. En este caso, el campo coercitivo varía poco con el tamaño de partícula como se deduce de la siguiente expresión:

$$H_C = a + \frac{b}{D} \quad (\text{ec.I.24})$$

donde a y b son constantes [57]. Para una determinada temperatura, al disminuir el tamaño de partícula (D), H_C aumenta ya que las paredes de dominio están sometidas a la rotación coherente de los espines dentro de un dominio (Figura I.11). Cuando el tamaño de partícula disminuye

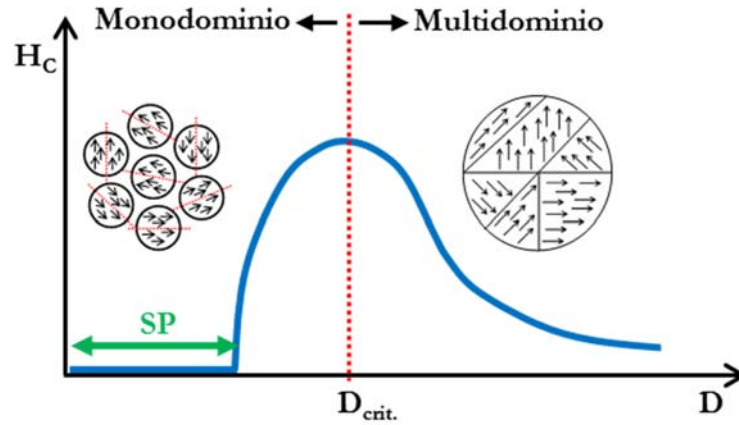


Figura I. 9. Dependencia del campo coercitivo (H_c) con el tamaño de partícula (D). Se indican las dos zonas monodominio y multidominio separadas por el tamaño crítico D_{crit} .

por debajo de D_{crit} , las partículas son monodominio y la inversión de la magnetización se produce por la rotación coherente de los momentos. Al disminuir el tamaño H_c disminuye hasta llegar a un tamaño donde el campo coercitivo se hace nulo y las partículas son superparamagnéticas. Esto se debe a que la inversión de la magnetización ocurre de manera espontánea por efecto de la temperatura.

Por otra parte, para temperaturas inferiores a la de bloqueo, el campo coercitivo disminuye al aumentar la temperatura hasta anularse una vez alcanzada la T_B [7], [58], [59], de acuerdo con la ecuación I.25:

$$H_C = 0.48 \frac{2K_{eff}}{M_S} \left[1 - \left(T/T_B \right)^a \right] \quad (\text{ec.I.25})$$

donde K es la constante de anisotropía, M_S la magnetización y a un exponente que varía entre 0.5 y 1, que depende de varios factores, entre ellos las interacciones entre partículas, si existe una distribución de tamaños de partícula, etc.

I.2.3.1. Interacciones entre partículas

Los sistemas en la escala nanométrica reales son mucho más complicados de estudiar, ya que en estos sistemas se tiene que considerar la contribución de muchas partículas con diferentes tamaños y formas, y las interacciones entre partículas. Además, cuando las nanopartículas están suficientemente próximas, el campo dipolar magnético de una de ellas puede ser sentido por sus vecinas, de forma que las interacciones entre partículas pueden modificar en gran medida el comportamiento físico del sistema. Por tanto, para describir de modo correcto las propiedades que se observan en estos sistemas, se deben considerar las interacciones entre partículas [49],

[60]. Los principales tipos de interacciones magnéticas que pueden estar presentes en un sistema formado por nanopartículas, son:

- Interacciones dipolo-dipolo. Esta interacción es de naturaleza anisotrópica y su fortaleza depende de la separación entre los dipolos y del grado de alineamiento mutuo. Además, al ser una interacción de largo alcance adquiere una gran importancia en los sistemas de nanopartículas magnéticas sobre todo cuando el momento de las partículas individuales es alto. Por lo tanto, las interacciones dipolares, aumentan en intensidad al aumentar el tamaño de las partículas.

- Interacciones de Intercambio. Cuando las partículas están aglomeradas, su superficie está en contacto de forma que se puede producir una interacción de intercambio directa entre los átomos superficiales de partículas vecinas. Esta interacción es de corto alcance, por lo que requiere que la superficie de las partículas que interaccionan estén en contacto. Un tipo muy específico de interacción entre partículas muy pequeñas es la interacción de intercambio por efecto túnel, que puede producirse si las partículas están distanciadas unas de otras sólo unas décimas de nanómetros.

- Interacciones de Superintercambio. Si las partículas se encuentran embebidas en una matriz aislante, la interacción puede ocurrir a través de átomos o iones intermedios (por ejemplo, oxígeno) dependiendo de la estructura y la naturaleza de la matriz, así como de la interfase nanopartícula-matriz.

1.2.3.2. Efectos de tamaño en nanopartículas de ferrita

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas se deben fundamentalmente a los efectos de tamaño y a los efectos de superficie. Un efecto de tamaño es el comportamiento superparamagnético, que se debe a que la energía asociada con la inversión de la magnetización puede ser superada por la energía térmica para $T > T_B$, temperatura que depende del tamaño. Otro efecto de tamaño, es la variación del grado de inversión. En la escala micrométrica, la ferrita $ZnFe_2O_4$ presenta estructura de espinela normal ($x=0$) con orden antiferromagnético, mientras que las ferritas $FeFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, y $NiFe_2O_4$ son espinelas inversas ($x=1$) con orden ferrimagnético. En la escala nanométrica, presentan estructura de espinela mixta, $(M_{1-x}Fe_x)[FeM_xFe_{1-x}]O_4$, donde $()$ y $[]$ representan las posiciones tetraédricas y octaédricas respectivamente y x es el grado de inversión. Cuando disminuye el tamaño de partícula, aumenta el desorden catiónico y el comportamiento es ferrimagnético, con un momento magnético que resulta de la distribución catiónica. El desorden catiónico aumenta al disminuir el tamaño debido a que el aumento de superficie que conlleva la falta de coordinación y enlaces rotos, da lugar a la relajación de las distancias interatómicas. Al disminuir el tamaño de partícula, en la ferrita de zinc aumenta el grado de inversión (x , $0 \rightarrow 1$) y en las ferritas de hierro, cobalto y níquel

disminuye ($x, 1 \rightarrow 0$). En todos los casos, la variación en el grado de inversión como consecuencia de la disminución del tamaño, da lugar a un aumento del momento magnético de $n\mu_B$ a $10n\mu_B$ con n : 4, 3, 2, 0 para las ferritas de hierro, cobalto, níquel y zinc respectivamente [28], [61].

Por otra parte, los efectos de superficie están relacionados con la ruptura de simetría en el límite de las partículas y la alta relación superficie/volumen, por lo que son más importantes a medida que disminuye el tamaño de la nanopartículas. Por tanto, al disminuir el tamaño aumenta el número de espines cantedos de la superficie, por lo que disminuye el número de portadores de momento acoplados. En consecuencia, la disminución del tamaño de partícula da lugar a dos efectos contrapuestos que afectan a la magnetización de la partícula. Por un lado, la magnetización debe disminuir porque disminuye el número de portadores de momento acoplados, pero, al mismo tiempo, la variación del grado de inversión debe dar lugar, tanto en la ferrita de Zn como en las de Fe, Co y Ni, a un aumento de magnetización.

El tamaño de partícula también afecta a parámetros magnéticos como la temperatura de bloqueo, el campo coercitivo y la constante de anisotropía. Tanto T_B como H_C dependen de la constante de anisotropía y del volumen magnético efectivo (ec.I.11 y ec.I.26), por lo que aumentan al aumentar el tamaño de partícula y la constante de anisotropía. La anisotropía magnética total depende de la anisotropía superficial y de la anisotropía del *core*. La componente superficial se debe a los espines cantedos de la superficie y adquiere mucha importancia al disminuir el tamaño, debido a la alta relación superficie/volumen. Además, se puede ver afectada por la presencia de especies quimisorbidas en la superficie o por la interacción superficial entre partículas vecinas o con su entorno. En el caso de la componente anisotrópica del *core*, que depende de la anisotropía intrínseca de los cationes formadores de la ferrita así como de su distribución en la estructura, puede verse aumentada al aumentar el desorden catiónico como consecuencia de la variación en el grado de inversión.

Si existen interacciones entre partículas, el volumen magnético efectivo aumenta con respecto al volumen real de las partículas, ya que dos partículas que interaccionan se comportan como si fuera una partícula más grande. Por tanto, al aumentar el tamaño de partícula y/o si existen interacciones entre partículas, el campo coercitivo aumenta porque aumenta la barrera de energía de anisotropía y por tanto se necesita un mayor campo para invertir la magnetización. Además, la temperatura a la cual se superan todas las barreras de energía aumenta, por lo que la temperatura de bloqueo aumenta.

I.3. Métodos de síntesis de nanopartículas de ferrita

Existen numerosos métodos de síntesis para la preparación de nanopartículas de ferrita, y cada uno de ellos presenta ventajas e inconvenientes. Estos métodos de síntesis, pueden ser métodos químicos o físicos. En el primer caso, los átomos, iones o moléculas se combinan para formar partículas, mientras que el segundo caso, se basa fundamentalmente en la subdivisión de un material masivo para formar pequeñas partículas. Desde el punto de vista de la preparación de estos materiales a escala masiva, los métodos físicos son menos efectivos que los métodos químicos [62], [63]. Con respecto a los métodos químicos, se pueden clasificar en dos grupos, los que implican medio acuoso y baja temperatura de reacción (co-precipitación, sol-gel, hidrotermal y microemulsiones) o aquellos en los que los precursores se descomponen en medio orgánico y a temperaturas más altas (solvothermal, Método de poliol y descomposición térmica de precursores) [2].

Se han preparado de nanopartículas de ferrita de composición MFe_2O_4 (con $M=Fe, Co, Ni$ y Zn) con tamaños de partícula entre 10 y 25 nm mediante Co-precipitación [64]–[68], pero, la cristalinidad de estas nanopartículas es relativamente baja y se requieren tratamientos térmicos

Tabla. I. 1. Comparación de diferentes métodos de síntesis de nanopartículas de ferrita.

Método	T [° C]	Tiempo	Distribución n tamaño	Control de la forma	Rendimiento
Co-precipitación	20-150	Minutos	~ Estrecha	Malo	Alto / escalable
Sol-gel	25-200	Horas	~ Estrecha	Bueno	Medio
Microemulsión	20-80	Horas	~ Estrecha	Bueno	Bajo
Hidrotermal Solvothermal	150-220	Horas-días	Muy estrecha	Muy buena	Alta / escalable
Síntesis asistida por microondas	100-200	Minutos	~ Estrecha	Bueno	Medio
Descomposición térmica de precursores	100-350	Horas-días	Muy estrecha	Muy bueno	Alto / escalable
Método de poliol	25-200	Horas	~ Estrecha	Bueno	Medio

posteriores [69]. Una de las ventajas fundamentales de este método, es que es fácilmente escalable y, además, es respetuoso con el medio ambiente debido a que se realiza en medio acuoso.

Otro método ampliamente utilizado es el método solvothermal, que es uno de los más adecuados para la producción de nanopartículas a gran escala, ya que seleccionando la mezcla apropiada de disolventes y parámetros variables tales como temperatura, presión y tiempo de reacción, se puede tener un control tanto del tamaño de las partículas como de su forma [8], [70],[71], [72]. Mediante este método se han preparado nanopartículas de; $ZnFe_2O_4$ [73], [74],

CoFe_2O_4 [75] Fe_3O_4 [76], [77] y NiFe_2O_4 [78]. Una de las ventajas de este método es que se puede utilizar radiación microondas con lo que se consigue disminuir el tiempo de reacción (CoFe_2O_4 [79] ZnFe_2O_4 [80], Fe_3O_4 [81]–[84]).

También se han preparado nanopartículas de ferrita mediante el método de síntesis sol-gel (NiFe_2O_4 [85], CoFe_2O_4 [86],[87], Fe_3O_4 [88], [89], ZnFe_2O_4 [90]). Partiendo de precursores orgánicos e inorgánicos, y mediante reacciones de hidrólisis y condensación estos precursores en condiciones adecuadas, se pueden obtener nanopartículas a temperatura ambiente. Sin embargo, se necesitan tratamientos térmicos posteriores con el fin de obtener nanopartículas con buena cristalinidad. Las mayores ventajas son su simplicidad en cuanto al procedimiento, el bajo coste y el que sólo sea necesaria instrumentación básica, lo que hace que el método sol-gel sea muy utilizado.

Se han utilizado también microemulsiones en la preparación de nanopartículas [90] ($\text{Fe}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$ [91], $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ [92]). En este método la síntesis de las nanopartículas se realiza en un medio confinado formado por micelas que actúan como nanoreactores. La principal ventaja de este método es que se puede controlar fácilmente el tamaño y forma de las partículas variando la naturaleza del surfactante, co-surfactante, relación de aceite-agua y las condiciones de reacción [93]. Además, es un método que permite la recuperación y reutilización del surfactante y el aceite [94]–[96]. Por lo tanto, se considera uno de los métodos de producción de nanopartículas magnéticas más adecuado y menos costoso. Sin embargo, el principal inconveniente de este método es que las nanopartículas obtenidas son poco cristalinas y polidispersas debido a que la reacción tiene lugar a temperaturas bajas de reacción y la velocidad de nucleación es lenta [97].

Uno de los métodos que ha suscitado más atención en los últimos años para la preparación de nanoferritas, es el método del poliol ([98], [99], [100]). En este método se emplea habitualmente poli-etilenglicol (PEG) o trietilenglicol (TREG), con una triple función, como disolvente, como agente reductor y como agente estabilizante de las partículas. Como precursores se emplean acetatos, acetilacetatos y cloruros. Los polioles son capaces de disolver compuestos inorgánicos, debido a su elevada constante dieléctrica y además la elevada temperatura de ebullición ofrecen un amplio intervalo de temperaturas sobre las que poder trabajar. Además, debido a que actúan como reductores y agentes estabilizantes, son capaces de controlar el crecimiento de las partículas y la agregación. Por lo tanto, es un método de síntesis muy versátil que da lugar a nanopartículas con poca dispersión de tamaños y forma bien definida y alta cristalinidad. Además, una de las principales ventajas es que la superficie se recubre de

ligandos de polioles hidrófilos, por lo que las nanopartículas son fácilmente dispersables en medio acuoso y otros disolventes polares.

El método de descomposición térmica es uno de los más utilizados para la síntesis de nanopartículas de ferrita espinela. Este método implica la descomposición térmica, en disolventes de alto punto de ebullición, de precursores organometálicos en presencia de agentes estabilizantes o tensioactivos. Los compuestos más comunes usados para la descomposición son oleatos metálicos y acetilacetatos. Este método produce partículas altamente cristalinas próximas al límite monodisperso con interesantes propiedades magnéticas [101], [102].

La elección del método de síntesis para la obtención de nanopartículas de ferrita es uno de los aspectos más importante a tener en cuenta, ya que el método de síntesis afecta enormemente a la distribución catiónica, morfología, microestructura y propiedades del material. Además, uno de los problemas más habituales en la aplicación de las nanopartículas de ferrita, es que debido a la alta energía superficial tienen tendencia a aglomerarse y, en algunos casos, a oxidarse al aire. Esto puede impedir su dispersión y afecta su respuesta magnética. Por lo tanto, es importante optimizar las condiciones de síntesis y desarrollar nuevas estrategias que permitan estabilizar la superficie de las nanopartículas y mantenerlas aisladas. En multitud de trabajos se ha demostrado que los recubrimientos con polímeros orgánicos, sílice u otros materiales funcionalizan la superficie y previenen la agregación entre partículas. Esto hace que se pueda extender el rango de aplicaciones en catálisis o biomedicina.

I.3.1. Estabilización de nanoferritas con moléculas orgánicas

La preparación de nanopartículas de ferrita con un estricto control del tamaño y forma, así como de la composición y estructura es fundamental a la hora de estudiar sus propiedades y sobre todo, cuando se quieren utilizar en cualquiera de sus múltiples aplicaciones. La síntesis de nanopartículas por descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de ebullición, es uno de los métodos que más se ha empleado. Esto se debe a que es un método, en principio, relativamente sencillo que permite obtener nanopartículas de diferente composición, con buena cristalinidad y con un razonable control sobre la forma y tamaño, ya que, en muchos casos, se pueden diferenciar durante la síntesis los procesos de nucleación y crecimiento. Además, se obtienen nanopartículas funcionalizadas/estabilizadas, ya que los grupos funcionales del estabilizante se coordinan a los cationes superficiales.

El conocimiento del mecanismo de formación de las nanopartículas es un aspecto muy importante para poder establecer las condiciones de que permitan obtener materiales con unas propiedades determinadas [103]. El mecanismo de formación de nanopartículas a partir de la

disolución de un precursor se describe frecuentemente tomando como base el modelo clásico de nucleación y crecimiento publicado por LaMer y Dinegar en 1950 [104]. Aunque se desarrolló para coloides de azufre, es un modelo que puede proporcionar una idea general del mecanismo de nucleación y crecimiento. El diagrama de LaMer (Figura I.12) ilustra la variación de la concentración de soluto en función del tiempo. Como muestra el diagrama, los procesos de la

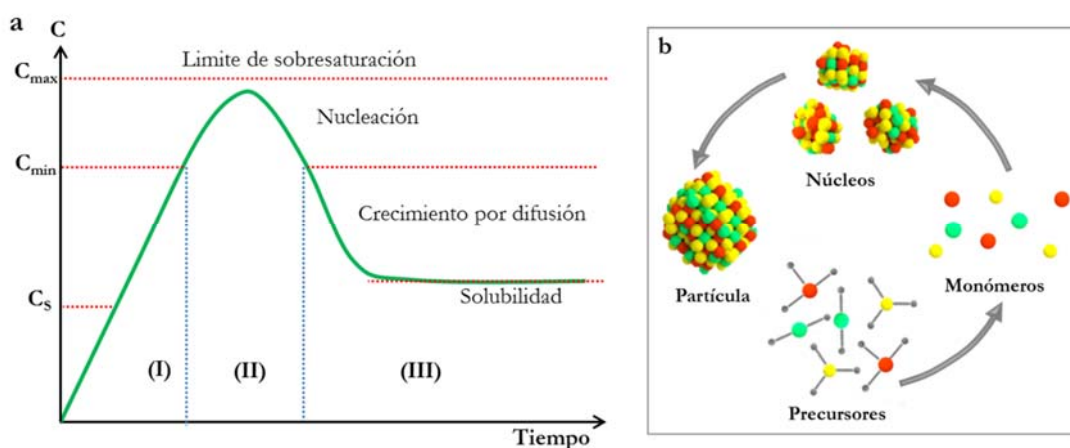


Figura I. 10. Diagrama de LaMer (a). Representación esquemática de la formación de una partícula a partir de precursores (b)

nucleación y crecimiento se pueden entender considerando tres etapas. En la etapa I, la concentración de monómeros libres en la disolución aumenta rápidamente hasta llegar a la concentración de nucleación (C_{\min}). Al alcanzar esta concentración, el sistema se vuelve heterogéneo, y las moléculas de soluto se combinan para producir núcleos, que se forman y se disuelven continuamente. En la etapa II, la aparición de los núcleos reduce parcialmente la sobresaturación, al menos con la rapidez suficiente para que la velocidad de nucleación caiga casi inmediatamente a cero. La nucleación continúa durante la disminución de concentración desde la concentración límite de sobresaturación (C_{\max}) hasta C_{\min} , donde el crecimiento de las partículas sustituye a la nucleación. Si la concentración disminuye pero el sistema sigue sobresaturado (etapa III), el crecimiento de núcleos estables para formar partículas se produce por difusión de especies en solución a los núcleos.

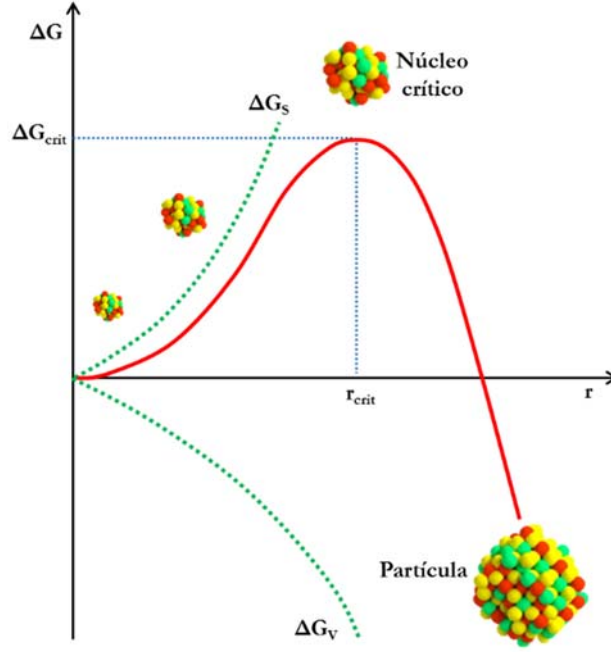


Figura I. 11. Diagrama de variación de energía libre durante la nucleación.

El proceso de formación de núcleos homogéneos se puede considerar desde el punto de vista termodinámico, teniendo en cuenta la energía libre de una nanopartícula como la suma de la energía libre superficial y la energía libre del interior de la partícula (*bulk*). Para una partícula esférica de radio r , la energía superficial γ y energía libre del interior de la partícula ΔG_v , da lugar a una variación energía libre total ΔG :

$$\Delta G = \Delta G_{superficie} + \Delta G_{bulk} = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (\text{ec.I.26})$$

La energía libre del *core*, ΔG_v , depende de la temperatura, de la constante de Boltzmann κ_B , de la sobresaturación (S) de la disolución y del volumen molar (V):

$$\Delta G_v = \frac{-\kappa_B T \ln(S)}{V} \quad (\text{ec.I.27})$$

Debido a que la energía libre de la superficie siempre es positiva y la energía libre del *core* siempre es negativa (Figura I.13), el máximo en la energía total del cristal ΔG_{crit} [105], corresponde al tamaño crítico para formación de un núcleo estable (ecuación I.28).

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3} \pi \gamma r_{crit}^2 \quad r_{crit} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma V}{\kappa_B T \ln(S)} \quad (\text{ec.I.28})$$

donde γ es la energía superficial por unidad de área. Este radio crítico corresponde al tamaño mínimo al que una partícula puede sobrevivir en solución sin ser redisueta.

En la etapa de crecimiento, las moléculas de soluto deben ser transportadas de la disolución a la superficie de la partícula, donde se adsorben, difunden y se adhieren a la superficie hasta que se integran en la partícula. El crecimiento está limitado principalmente por la difusión que depende de la concentración del soluto, de manera que las partículas dejan de crecer cuando la sobresaturación ha caído lo suficiente. Esto se conoce como "crecimiento limitado por la Difusión" o teoría de Lifshitz-Slyozov-Wagner [106], [107]. Además, el proceso de crecimiento puede estar limitado por la reacción entre el soluto y la superficie de la partícula. Sin embargo, en la etapa de crecimiento también puede influir el fenómeno que se conoce como maduración de Ostwald (*Ostwald ripening*) [108], por el que los núcleos de mayor tamaño crecen a expensas de los pequeños. Esto se debe a la alta solubilidad y energía superficial de las partículas más pequeñas dentro de la disolución, que pueden llegar a disolverse permitiendo que las partículas más grandes crezcan. Por otra parte, se ha propuesto un proceso inverso a la maduración de Ostwald (*Digestive ripening*), en el que las partículas más pequeñas pueden crecer a expensas de la disolución de las más grandes [109], [110].

El método de síntesis de descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de ebullición se ha utilizado en la síntesis de diferentes tipos de nanopartículas magnéticas, como metálicas, aleaciones, óxidos metálicos o estructuras tipos *core-shell* [102]. De manera general, este método de síntesis se lleva a cabo en disolventes orgánicos que poseen puntos de ebullición elevados (el intervalo se encuentra entre 180 y 350°C), como, por ejemplo 1-octadeceno, difenil éter, dibencil éter, 1,2-diclorobenceno o 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (*tetralin*) [111]. En el medio de reacción se utiliza un flujo de gas inerte que evita la oxidación no deseada de los cationes metálicos. Además, es necesario elegir un surfactante adecuado cuya función es la de estabilizar la superficie de las nanopartículas que se forman. Los surfactantes/estabilizantes que se suelen emplear, son generalmente, ácidos alifáticos de cadena larga (ácido oleico, OA) o aminas (oleilamina, OAm), fosfinas (trialquilfosfina, TOP) u óxidos de fosfina (óxido de trialquilfosfina, TOPO) [101], [112]–[114][115].

En la preparación de nanopartículas de ferrita se han empleado como precursores diferentes compuestos organometálicos como por ejemplo *cap*-ferronatos, carbonilos, oleatos, acetilacetatonatos o cloruros de los cationes precursores de las ferritas. Este tipo de compuestos son generalmente solubles en la fase orgánica y descomponen a temperaturas que se encuentran dentro del intervalo de la temperatura de síntesis.

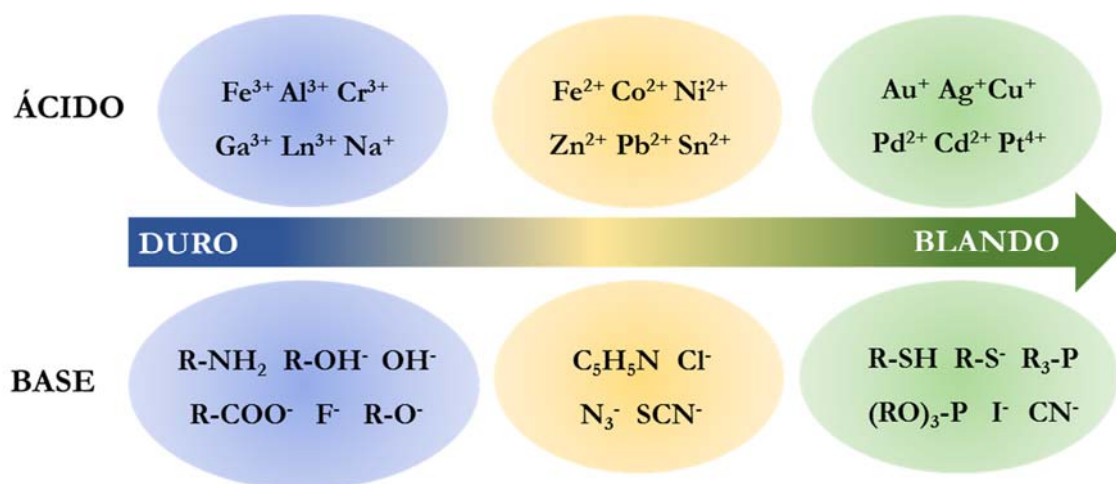
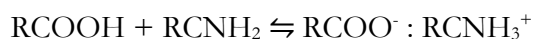


Figura I. 12. Relación entre el carácter ácido-base / duro-blando de diferentes especies.

Uno de los factores más importante a la hora de elegir el agente estabilizante es la fortaleza de la unión entre el grupo funcional del estabilizante y la superficie de la nanopartícula. No existen reglas específicas a seguir, sin embargo, es importante tener en cuenta que las moléculas de surfactante tienen que ser lo suficientemente grandes como para proporcionar un impedimento estérico que haga que las nanopartículas puedan estar aisladas unas de otras. Además, es necesario que estas moléculas posean grupos funcionales que interaccionen de manera eficaz con los cationes superficiales de la nanopartícula formando enlaces relativamente fuertes. Una forma de elegir el agente estabilizante es considerar estas interacciones entre los cationes metálicos y los grupos funcionales en el contexto del principio “ácido-base/duro-blando” [116], [117]. Este principio se basa en la afinidad de los centros metálicos (ácidos de Lewis) por los ligandos de coordinación (bases de Lewis), que es mayor si presentan propiedades "duras" o "blandas" similares. Un ligando duro se asocia más fuertemente que un ligando blando a un metal duro, y viceversa. Según este principio, un ácido o base se considera "duro" si es débilmente polarizable, esto es, cationes con un alto estado de oxidación y pequeño radio atómico. Por el contrario, la designación de "blando" se aplica típicamente a ácidos y bases que son altamente polarizables debido a sus radios atómicos más grandes y estados de oxidación bajos. La unión duro/duro es de naturaleza más iónica que la unión blando/blando, que típicamente exhibe un carácter más covalente. La fortaleza de la interacción entre los agentes estabilizantes y los precursores metálicos, afecta tanto en la nucleación como en la etapa de crecimiento de las nanopartículas. Los ligandos (unidos a los precursores) necesitan ser lo suficientemente lábiles como para permitir que los monómeros en solución se difundan a la superficie de las nanopartículas y los agentes estabilizantes necesitan coordinarse fuertemente a

la superficie para formar una monocapa estabilizante que impida un crecimiento incontrolado y la agregación de las partículas.

En este método de síntesis, se emplea generalmente ácido oleico (OA) como agente estabilizante, acompañado de oleilamina (OAm) debido a que ambos son químicamente semejantes, ya que están formados por una cadena alifática mono-insaturada de 18 átomos de carbono, pero se diferencian en el grupo funcional, ácido carboxílico y amino respectivamente [118]. La función de cada uno de ellos durante la síntesis depende de la relación molar entre ambos [119], ya que OA fundamentalmente actúa como agente estabilizante, mientras que OAm puede actuar como co-surfactante, como agente reductor o aportando medio básico. Si la relación molar de OA:AOm es 1:1 se produce el siguiente equilibrio:



El carácter básico de la OAm da lugar a la desprotonación de OA, de forma que, la especie oleato (RCOO^-) se adsorbe en la superficie de las nanopartículas. Además, se suele emplear un agente reductor, con un poder reductor mayor que OAm [120], cuya misión es reducir parcialmente Fe^{3+} a Fe^{2+} en la síntesis de Fe_3O_4 [111] y proporcionar un ambiente reductor en la preparación de las ferritas de composición MFe_2O_4 [121], evitándose así posibles procesos de oxidación durante la síntesis. Con respecto a los precursores, frecuentemente se utilizan los acetilacetonatos (acac) tanto del catión divalente como del trivalente. Estos compuestos organometálicos son muy estables y poco sensibles a la humedad y no son nocivos para el medio ambiente [122]. Además, tienen temperatura de descomposición que se encuentran en el rango de temperaturas de reacción que generalmente se emplean [123][124], lo que favorece los procesos de nucleación y crecimiento. Este método de síntesis se puede modificar empleando $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y pero sustituyendo $\text{M}(\text{acac})_2$ por MCl_2 Con $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ y [125][126][127][102]. Muchos autores emplean complejos M-oleato previamente preparados como precursores de la ferrita [128][129].

I.3.2. Encapsulación de nanoferritas en matrices porosas de sílice

Como se ha comentado previamente, las nanopartículas de ferrita se pueden proteger de su entorno por recubrimiento con diferentes moléculas orgánicas o especies inorgánicas, o se pueden obtener encastradas en diferentes matrices orgánicas o inorgánicas [130]. Entre los materiales utilizados como recubrimiento, la sílice y el carbono son particularmente atractivos, ya que presentan una alta biocompatibilidad y estabilidad, baja toxicidad y una funcionalidad

sencilla. De los diferentes tipos de nanocomposites sílice-material magnético, caben destacar los que presentan estructura *core-shell*, las nanopartículas embebidas en el seno de una matriz amorfa de sílice o las nanopartículas encapsuladas en matrices porosas de sílice [130]–[132].

El autoensamblaje supramolecular para la preparación materiales mesoporosos ha suscitado un gran interés en diversas áreas de investigación, ya que estos materiales presentan propiedades atractivas, tales como grandes superficies, tamaños de poro uniformes y estructuras periódicas modulables. Por lo tanto, los materiales de sílice mesoporosa son candidatos prometedores para actuar, entre otras cosas, como nanoreactores o vehículos de transporte y liberación de grandes moléculas. Una ventaja de los nanocomposites magnéticos con estructura mesoporosa es que se pueden dirigir con un campo magnético aplicado. Para mejorar la funcionalidad de nanocomposites magnéticos, se han desarrollado diversos métodos como por ejemplo introducir grupos funcionales en la superficie. De ahí que este tipo de los nanocomposites magnéticos mesoporosos sean candidatos para diversas aplicaciones como transporte-suministro de distintas especies (fármacos, ARN), adsorbentes en tratamiento de aguas o como catalizadores para diversas reacciones, entre otros.

En la literatura se ha reportado la preparación de este tipo de nanocomposites con diferentes partículas magnéticas y empleando sílices mesoporosa tipo MCM-41 [133] y tipo SBA-15 [134] (Fe_3O_4 [135],[136], [137], CoFe_2O_4 [138],[139], NiFe_2O_4 [140], [141] y ZnFe_2O_4 [141].), y sepiolita natural o faujasita [142]. Las matrices mesoporosas de sílice suponen una interesante vía para controlar el tamaño y forma de partículas de ferrita, así como evitar la agregación entre ellas. Además, pueden actuar como nanoreactores para la preparación estructuras de ferrita moldeadas en forma de hilos.

I.4. Objetivos

Desde hace un par de décadas, la preparación y estudio de nanopartículas de ferrita (MFe_2O_4) ha suscitado un gran interés en la comunidad científica, principalmente por sus potenciales aplicaciones. El desarrollo y optimización de métodos de síntesis ha permitido obtener nanopartículas monodispersas de diferente composición, lo que es fundamental a la hora de estudiar sus propiedades magnéticas. Dentro de las ferritas espinela, la magnetita y la ferrita de cobalto probablemente han sido las más estudiadas. En el caso de las nanopartículas de Fe_3O_4 , su bajo coste, inocuidad, biocompatibilidad y propiedades magnéticas, hace que puedan ser ampliamente utilizadas en aplicaciones biomédicas. En el caso de la ferrita de cobalto, su interés se deriva de la alta anisotropía intrínseca del Co^{2+} que le confiere dureza magnética y esto hace que pueda usarse en diferentes aplicaciones tecnológicas.

Por otra parte, para evitar la agregación entre las partículas, lo que supone un problema para su utilización, se han utilizado diferentes estrategias. Se han podido obtener nanopartículas funcionalizadas o estabilizadas con moléculas orgánicas o encapsuladas en diferentes matrices.

Sin embargo, para poder entender los efectos de tamaño en las propiedades, es necesario realizar estudios sistemáticos que permitan separar y analizar los factores que afectan al comportamiento de las nanopartículas. El empleo de diferentes estrategias para preparar las nanopartículas puede dar información acerca de su comportamiento, ya que las propiedades se ven afectadas por el método de síntesis. Esto requiere seleccionar métodos de preparación adecuados que den lugar a partículas monodispersas, con tamaño y forma controlada.

En este trabajo se van a preparar nanopartículas de ferrita espinela de composición MFe_2O_4 (M: Fe, Co, Ni y Zn) estabilizadas con moléculas orgánicas y encapsuladas en matrices mesoporosas de sílice. Se va a estudiar el efecto del tamaño y las interacciones entre partículas en las propiedades magnéticas. Se estudiará también el efecto de la envolvente orgánica y de la matriz en el comportamiento magnético. Los objetivos concretos se pueden resumir:

- Preparación de nanopartículas utilizando métodos de síntesis que permitan obtener nanopartículas monodispersas, aisladas y sin agregación:
- Síntesis de las nanopartículas de composición MFe_2O_4 (M: Fe, Co, Ni y Zn) mediante descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de ebullición empleando ácido oleico como agente estabilizante. Se van a utilizar diferentes condiciones de síntesis y se va a estudiar cómo afecta el precursor, el disolvente, tiempo y temperatura de reacción en la forma y tamaño de las nanopartículas.

- Síntesis de nanopartículas de composición MFe_2O_4 (M: Fe, Co, Ni y Zn) encapsuladas en matrices mesoporosas de sílice con estructura tipo MCM-41 y SBA-15. La encapsulación de las nanopartículas tiene por objeto minimizar las interacciones entre partículas.
- Preparación de nanohilos de ferrita MFe_2O_4 (M: Fe, Co, Ni y Zn) empleando una matriz tipo SBA-15 como molde.
- Caracterización estructural y morfológica de las diferentes muestras mediante difracción de rayos de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. La distribución catiónica se va a estimar mediante espectroscopía Raman.
- En las partículas estabilizadas se va a estudiar mediante análisis termogravimétrico y espectroscopía infrarroja la interacción entre la superficie de las nanopartículas y el agente estabilizante.
- Estudio del comportamiento magnético de los materiales preparados a partir de las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización:
- Efecto del tamaño de partícula, el grado de inversión y las interacciones entre partículas en los parámetros magnéticos.
- Efecto de la envoltura orgánica (partículas estabilizadas) o de la matriz inorgánica (partículas encapsuladas) en el comportamiento magnético.
- Estudio comparativo del comportamiento magnético de las partículas estabilizadas, encapsuladas y libre de matriz (nanohilos).

A la vista de los resultados, se pretende optimizar las condiciones de síntesis que permitan obtener nanopartículas monodispersas, con tamaño y forma controlados y que presenten propiedades magnéticas que las hagan susceptibles de poder ser usadas en diferentes aplicaciones.

I.5. Bibliografía

- [1] D. Vollat, "Nanomaterials", *Wiley-VCH*, 2008
- [2] C. K. Rao, C., Müller, A., "The Chemistry of Nanomaterials", *Wiley-VCH*, 2004
- [3] S. P. Gubin *et.al.*, "Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties" *Russ. Chem. Rev.*, 74, 489, 2005
- [4] M. Knobel *et.al.*, "Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8, 2836, 2008
- [5] Y. A. Koksharov, *Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape, and Interactions*, Chap.6, *Wiley-VCH*, 2009
- [6] S. Bedanta, O. Petravic, and W. Kleemann, "Supermagnetism", *Handbook of Magnetic Materials* vol. 23. Chap. 1, *Elsevier*, 2015.
- [7] S.P. Gubin *et.al.*, "Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties." *Russ. Chem. Rev.*, 74, 489, 2005
- [8] I. Sharifi, H. Shokrollahi, and S. Amiri, "Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications" *J. Magn. Magn. Mater.*, 324, 6, 903–915, 2012
- [9] I. Matsui, "Nanoparticles for Electronic Device Applications: A Brief Review," *J. Chem. Eng. Japan*, 38, 8, 535–546, 2005
- [10] M. Park *et.al.*, "Ultraefficient separation and sensing of mercury and methylmercury ions in drinking water by using aminonaphthalimide-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ core/shell magnetic nanoparticles.," *Chem. Commun.* 46, 4478–4480, 2010
- [11] B. Viltužnik *et.al.*, "Removal of Pb(II) ions from aqueous systems using thiol-functionalized cobalt-ferrite magnetic nanoparticles," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 68, 3, 365–373, 2013
- [12] P. Tartaj *et.al.*, "The iron oxides strike back: From biomedical applications to energy storage devices and photoelectrochemical water splitting," *Adv. Mater.*, 23, 44, 5243–5249, 2011
- [13] G. F. Goya, V. Grazú, and M. R. Ibarra, "Magnetic Nanoparticles for Cancer Therapy," *Curr. Nanosci.*, 4, 1–16, 2008
- [14] S. Laurent *et al.*, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications." *Chem Rev.* 14;110 (4), 2574, 2010
- [15] S. Sabale, *et.al.*, "Superparamagnetic MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Zn, Mn) nanoparticles: synthesis, characterization, induction heating and cell viability studies for cancer hyperthermia applications," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 26, 3, 127, 2015
- [16] I. Castellanos-Rubio, *et al.*, " Fe_3O_4 nanoparticles prepared by the seeded-growth route for hyperthermia: electron magnetic resonance as a key tool to evaluate size distribution in magnetic nanoparticles" *Nanoscale*, 6, 13, 7542–52, 2014
- [17] I. Obaidat, B. Issa, and Y. Haik, "Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia," *Nanomaterials*, 5, 1, 63–89, 2015
- [18] W. H. Bragg, "The structure of the spinel group of crystals" *Phil. Mag.*, 30, 305, 1915
- [19] S. Nishikawa, "Structure of some crystals of spinel group", *Proc. Tokyo Math. Phys. Soc.*, 8, 199-209, 1915
- [20] International Tables for Crystallography, *International Union of Crystallography*, 2016
- [21] J. Smit and H. P. J. Wijn, "Ferrites" *Philips Technical Library*, 1959
- [22] F. W. Barth and E. Posnjak, "The spinel structure: An example of variate atom equipoints", *J. Washingt. Acad. Sci.*, 21, 12, 255–258, 1931
- [23] E. J. W. Verwey and E. L. Heilmann, "Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinel," *J. Chem. Phys.*, 15, 174, 1947
- [24] B. D. Cullity and C. D. Graham, "Introduction to Magnetic Materials". Wiley-IEEE Press, 2008

- [25]W. Heisenberg, “Zur Theorie des Ferromagnetismus,” *Zeitschrift Für Physik A hadrons and Nuclei*, 49, 619, 1928
- [26]P. A. M. Dirac, “On the Theory of Quantum Mechanics,” *Proc. R. Soc. A*, 112, 661, 1926
- [27]P. W. Anderson and H. Hasegawa, “Considerations on Double Exchange,” *Phys. Rev.*, 100, 675, 1955
- [28]S. Chikazumi, “Physics of ferromagnetism”. *Oxford University Press*, 2009.
- [29]P. Weiss, “L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique,” *J. de Phys.*, 6, 661, 1907
- [30]L. Landau and E. Lifshits, “On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies,” *Phys. Z. Sowjetunion*, 8, 153, 1935
- [31]W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, “New Magnetic Anisotropy,” *Phys. Rev.*, 105, 3, 904–913, 1957
- [32]B. D. Cullity, “Introduction to Magnetic Materials”. Wiley-IEEE Press, 2008
- [33]J. Frenkel, J. Dorfman, “Spontaneous and Induced Magnetisation in Ferromagnetic Bodies” *Nature*, 1930, 274126
- [34]D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, “Magnetic Properties of Nanostructured Materials,” *Chem. Mater.*, 8, 8, 1770–1783, 1996
- [35]S. Blundell, “Magnetism in condensed matter” *Oxford University Press*, 2001
- [36]A. H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, “Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 1222, 2007
- [37]E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, “A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys,” *Philos. Trans. R. Soc. A*, 240, 599–642, 1948
- [38]R. K. Zheng, *et.al.*, “The origin of the non-monotonic field dependence of the blocking temperature in magnetic nanoparticles,” *J. Phys: Condens Matter*, 18, 5905, 2006
- [39]A. Virden, S. Wells, and K. O’Grady, “Physical and magnetic properties of highly anisotropic cobalt ferrite particles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, 316, 768, 2007
- [40]L. Neel, ““Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites”” *Ann. Geophys.*, 5, 99, 1949
- [41]W. F. Brown, “Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle,” *Phys. Rev.*, 130, 1677, 1963
- [42]S. Mørup, M. F. Hansen, “Superparamagnetic Particles,” *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, *John Wiley & Sons*, 2007
- [43]D. S. Chuang, C. A. Ballentine, and R. C. O’Handley, “Surface and step magnetic anisotropy,” *Phys. Rev. B*, 49, 15084, 1994
- [44]X. Battle, “Finite-size effects in fine particles” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35, R15, 2002
- [45]P. Guardia *et al.*, “Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size,” *J. Magn. Magn. Mater.*, 316, 756–759, 2007
- [46]F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderoth, “Surface effects in metallic iron nanoparticles,” *Phys. Rev. Lett.*, 72, 2, 282–285, 1994
- [47]M. Darbandi *et al.*, “Nanoscale size effect on surface spin canting in iron oxide nanoparticles synthesized by the microemulsion method,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 45, 19, 195001, 2012
- [48]C. Vázquez-Vázquez, *et.al.*, “Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles,” *J. Nanoparticle Res.*, 13, 4, 1663–1676, 2011
- [49]S. Bedanta, O. Petravic, and W. Kleemann, “Supermagnetism”, *Handbook of Magnetic Materials* vol. 23. Chap. 1, *Elsevier*, 2015.
- [50]M. Virumbrales *et al.*, “Effect of composition and coating on the interparticle interactions and magnetic hardness of MFe_2O_4 ($M=Fe, Co, Zn$) nanoparticles,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 8363–8372, 2017
- [51]M. Virumbrales, *et al.*, “A Discussion on the Interparticle Interactions in $NiFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$ Nanosized Systems Based on the Matrix Effects in the Magnetic Behavior,” *J. Phys. Chem. C*, 121, 4029–4036, 2017

- [52]J. P. Chen et al. "Size-dependent magnetic properties of MnFe_2O_4 fine particles synthesized by coprecipitation," *Phys. Rev. B*, 54, 13, 9288–9296, 1996
- [53]S. Mørup and B. R. Hansen, "Uniform magnetic excitations in nanoparticles," *Phys. Rev. B*, 72, 2, 24418, 2005
- [54]X.-M. Lin and A. C. S. Samia, "Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, 305, 1, 100–109, 2006
- [55]S. Mitra, K. Mandal, and P. A. Kumar, "Temperature dependence of magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles embedded in SiO_2 matrix," *J. Magn. Magn. Mater.*, 306, 254–259, 2006
- [56]Z.-Q. Jin, et al., "Effective magnetic anisotropy of nanocrystalline Nd-Fe-Ti-N hard magnetic alloys," *Eur. Phys. J. B*, 3, 1, 41–44, 1998
- [57]D. Jiles, "Introduction to magnetism and magnetic materials", *CRC press*, 1998
- [58]E. Manova et al., "Mechano-Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Nanoparticles of Cobalt Ferrite, CoFe_2O_4 ," *Chem. Mater.*, 16, 26, 5689–5696, 2004
- [59]W. Nunes, F. W., S. J., and N. M., "Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems," *Phys. Rev. B*, 70, 1, 1–6, 2004
- [60]S. Mørup, M. F. Hansen, and C. Frandsen, "Magnetic interactions between nanoparticles" *J. Nanotechnol.*, 1, 182–190, 2010
- [61]A. Michel, "Phénomènes magnétiques et structure". *Masson et Cie*, 1966
- [62]C. N. R. Rao, P. J. Thomas, and G. U. Kulkarni, "Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications", *Springer*. 2007
- [63]G. Schmid, Nanoparticles. *Wiley-VCH*, 2004
- [64]R. Rahimi, et al, "Synthesis and characterization of magnetic dichromate hybrid nanomaterials with triphenylphosphine surface modified iron oxide nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPh}_3\text{-Cr}_2\text{O}$)," *Solid State Sci.*, vol. 28, 9–13, 2014
- [65]Y. Xing et al., "Controllable synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ composite nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, 380, 150–156, 2015
- [66]K. K. Kefeni, T. M. Msagati, and B. B. Mamba, "Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and study their removal capacity of metals from acid mine drainage," *Chem. Eng. J.*, 276, 222–231, 2015
- [67]S. Thakur, R. Rai, and S. Sharma, "Structural characterization and magnetic study of NiFe_xO_4 synthesized by co-precipitation method," *Materials Letters*, 139, 15 368–372, 2015
- [68]Z. Zi, et al, "Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, 321, 9, 1251–1255, 2009
- [69]H. Dong et al., "Lanthanide Nanoparticles: From Design toward Bioimaging and Therapy," *Chem. Rev.*, 115, 19, 10725–10815, 2015
- [70]J. Wang, W. B. White, and J. H. Adair, "Optical Properties of Hydrothermally Synthesized Hematite Particulate Pigments," *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 12, 3449–3454, 2005
- [71]V. Blanco-Gutiérrez, et.al, "Temperature dependence of superparamagnetism in CoFe_2O_4 nanoparticles and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9186–9193, 2016
- [72]V. Blanco-Gutiérrez, et.al, "Magnetic properties of solvothermally synthesized ZnFe_2O_4 nanoparticles," *J. Phys. Conf. Ser.*, 200, 7, 72013, 2010
- [73]J. Zhang, et al, " ZnFe_2O_4 nanoparticles: Synthesis, characterization, and enhanced gas sensing property for acetone," *Sensors Actuators B Chem.*, 221, 55–62, 2015
- [74]A. Meidanchi, et.al, " ZnFe_2O_4 nanoparticles as radiosensitizers in radiotherapy of human prostate cancer cells," *Mater. Sci. Eng. C*, 46, 394–399, 2015
- [75]Z. Ding, W. Wang, Y. Zhang, F. Li, and J. P. Liu, "Synthesis, characterization and adsorption capability for Congo red of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, 640, 362–370, 2015

- [76]T. Taniguchi, et al, "Hydrothermal Growth of Fatty Acid Stabilized Iron Oxide Nanocrystals," *J. Phys. Chem. C*, 113, 3, 839–843, 2009
- [77]Y. V. Kolen'ko et al., "Large-Scale Synthesis of Colloidal Fe_3O_4 Nanoparticles Exhibiting High Heating Efficiency in Magnetic Hyperthermia," *J. Phys. Chem. C*, 118, 16, 8691–8701, 2014
- [78]J. Wang, *et.al.*, "Solvothermal synthesis and characterization of NiFe_2O_4 nanospheres with adjustable sizes," 2010
- [79]A. Manikandan, *et.al.*, "A simple aloe vera plant-extracted microwave and conventional combustion synthesis: Morphological, optical, magnetic and catalytic properties of CoFe_2O_4 nanostructures," *J. Mol. Struct.*, 1076, 188–200, 2014
- [80]W. Konicki, *et.al.*, "Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, 398, 152–160, 2013
- [81]A. Dandia et al., "Microwave-assisted Fe_3O_4 nanoparticles catalyzed synthesis of chromeno[1,6]naphthyridines in aqueous media," 2015
- [82]W.-W. Wang, Y.-J. Zhu, and M.-L. Ruan, "Microwave-assisted synthesis and magnetic property of magnetite and hematite nanoparticles," *J. Nanoparticle Res.*, 9, 3, 419–426, 2007
- [83]Z. Ai, *et.al.*, "Facile Microwave-Assisted Synthesis and Magnetic and Gas Sensing Properties of Fe_3O_4 Nanoroses," *J. Phys. Chem. C*, 114, 14, 6237–6242, 2010
- [84]L. Hu, *et.al.*, "Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 60, 2, 198–205, 2011
- [85]S. Larumbe, et al, "Sol-gel NiFe_2O_4 nanoparticles: Effect of the silica coating," *J. Appl. Phys.*, 111, 10, 103911, 2012
- [86]T. Meron, *et.al.*, "Synthesis and assembly of high-quality cobalt ferrite nanocrystals prepared by a modified sol–gel technique," *J. Magn. Magn. Mater.*, 292, 11–16, 2005
- [87]L. Avazpour, *et.al.*, "Synthesis of single-phase cobalt ferrite nanoparticles via a novel EDTA/EG precursor-based route and their magnetic properties," *J. Alloys Compd.*, 637, 497–503, 2015
- [88]H. Qi, *et.al.*, "A Non-Alkoxide Sol-Gel Method for the Preparation of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles," *Curr. Nanosci.*, 7, 3, 381–388, 2011
- [89]O. M. Lemine et al., "Sol–gel synthesis of 8nm magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and their magnetic properties," *Superlattices Microstruct.*, 52, 4, 793–799, 2012
- [90]F. Iqbal, *et.al.*, "Synthesis of ZnFe_2O_4 Using sol-gel Method: Effect of Different Calcination Parameters," *Procedia Eng.*, 148, 787–794, 2016
- [91]K. Pemartin, *et.al.*, "Synthesis of Mn–Zn ferrite nanoparticles by the oil-in-water microemulsion reaction method," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 451, 161–171, 2014
- [92]S. Zeng, *et.al.*, "Magnetically separable $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption," *Chem. Eng. J.*, 258, 218–228, 2014
- [93]S. Hasany *et.al.*, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Chemical Synthesis and Applications Review," *Curr. Nanosci.*, 9, 5, 561–575, 2013
- [94]G. Muralidharan *et.al.*, "Effect of Reagent Addition Rate and Temperature on Synthesis of Gold Nanoparticles in Microemulsion Route," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 14, 8786–8791, 2011
- [95]C. Okoli et al., "Comparison and Functionalization Study of Microemulsion-Prepared Magnetic Iron Oxide Nanoparticles" *Langmuir*, 28, 22, 8479–8485, 2012
- [96]C. Okoli, *et.al.*, "Application of magnetic iron oxide nanoparticles prepared from microemulsions for protein purification," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86, 11, 1386–1393, 2011
- [97]X. Lin and a Samia, "Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, 305, 1, 100–109, 2006

- [98]E. Solano, *et.al.*, “New approach towards the polyol route to fabricate MFe_2O_4 magnetic nanoparticles: The use of MCl_2 and $\text{Fe}(\text{acac})_3$ as chemical precursors,” *J. Magn. Magn. Mater.*, 382, 380–385, 2015
- [99]H. Zhao, *et.al.*, “Effect of surfactant amount on the morphology and magnetic properties of monodisperse ZnFe_2O_4 nanoparticles,” *Mater. Res. Bull.*, 75, 172–177, 2016
- [100]J. Sui, *et.al.*, “Facile Synthesis of Multifunctional ZnFe_2O_4 Nanoparticles in Liquid Polyols,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12, 5, 3867–3872, 2012
- [101]J. Van Embden, A. S. R. Chesman, and J. J. Jasieniak, “The heat-up synthesis of colloidal nanocrystals,” *Chem. Mater.*, 27, 7, 2246–2285, 2015
- [102]L. Wu, *et.al.*, “Organic Phase Syntheses of Magnetic Nanoparticles and Their Applications,” *Chem. Rev.*, 116, 10473–10512, 2016
- [103]J. de la Fuente, V. Grazu, “Nanobiotechnology: Inorganic Nanoparticles *vs* Organic Nanoparticles”, Chap.2, Elsevier, 2012
- [104]V. LaMer and R. Dinegar, “Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols,” *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 8, 4847–4854, 1950
- [105]N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, “Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution,” *Chem. Rev.*, 114, 15, 7610–7630, 2014
- [106]C. Wagner, “Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald Reifung),” *Z Elektrochem.*, 65, 581–591, 1961
- [107]I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, “The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions,” *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 1–2, 35–50, 1961
- [108]W. Ostwald, “Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper,” *Z. phys. Chem.*, 1900
- [109]S. Belaïd, *et.al.*, “A new approach to follow the formation of iron oxide nanoparticles synthesized by thermal decomposition” *Nanotechnology*, 24, 55705, 2013
- [110]P. Wang et al., “Solvent: A Key in Digestive Ripening for Monodisperse Au Nanoparticles,” *Nanoscale Res. Lett.*, 12, 1, 25, 2017
- [111]J. Lee, S. Zhang, and S. Sun, “High-Temperature Solution-Phase Syntheses of Metal-Oxide Nanocrystals,” *Chem. Mater.*, 25, 8, 1293–1304, 2013
- [112]M. Niederberger and G. Garnweitner, “Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles,” *Chem. A Eur. J.*, 12, 28, 7282–7302, 2006
- [113]P. Tartaj, *et.al.*, “Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, 36, R182–R197, 2003
- [114]L. Zhang, R. He, and H. C. Gu, “Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, 253, 5, 2611–2617, 2006
- [115]S. Mourdikoudis and L. M. Liz-Marzán, “Oleyamine in Nanoparticle Synthesis,” *Chem. Mater.*, 25, 1465, 2013
- [116]R. G. Pearson, “Hard and Soft Acids and Bases,” *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 22, 3533–3539, 1963
- [117]Y. Yin and A. P. Alivisatos, “Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface,” *Nature*, 437, 7059, 664–670, 2005
- [118]S. Çınar, *et.al.*, “Synthesis of Silver Nanoparticles by Oleylamine-Oleic Acid Reduction and Its Use in Making Nanocable by Coaxial Electrospinning,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11, 4, 3669–3679, 2011
- [119]R. A. Harris, P. M. Shumbula, and H. Van Der Walt, “Analysis of the interaction of surfactants oleic acid and oleylamine with iron oxide nanoparticles through molecular mechanics modeling,” *Langmuir*, 31, 13, 3934–3943, 2015
- [120]P. Guardia, , “Tuning the Size, the Shape, and the Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, 115, 2, 390–396, 2011

- [121]C. A. Crouse and A. R. Barron, "Reagent control over the size, uniformity, and composition of Co–Fe–O nanoparticles," *J. Mater. Chem.*, 18, 35, 4146, 2008
- [122]A. L. Willis, *et.al.*, "Metal acetylacetonates as general precursors for the synthesis of early transition metal oxide nanomaterials," *J. Nanomater.*, 14858, 2007
- [123]R. G. Charles and M. A. Pawlikowski, "Comparative Heat Stabilities of Some Metal Acetylacetonate Chelates," *J. Phys. Chem.*, 62, 4, 440–444, 1958
- [124]J. Von Hoene, R. G. Charles, and W. M. Hickam, "Thermal Decomposition of Metal Acetylacetonates: Mass Spectrometer Studies," *J. Phys. Chem.*, 62, 9, 1098–1101, 1958
- [125]J. T. Jang, *et.al.*, "Critical enhancements of MRI contrast and hyperthermic effects by dopant-controlled magnetic nanoparticles," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 48, 7, 1234–1238, 2009
- [126]S. H. Noh *et al.*, "Nanoscale magnetism control via surface and exchange anisotropy for optimized ferrimagnetic hysteresis," *Nano Lett.*, 12, 7, 3716–3721, 2012
- [127]R. Chen, M. G. Christiansen, and P. Anikeeva, "Maximizing hysteretic losses in magnetic ferrite nanoparticles via model-driven synthesis and materials optimization," *ACS Nano*, 7, 10, 8990–9000, 2013
- [128]J. Park *et al.*, "Ultra-large scale syntheses of monodisperse nanocrystals via a simple and inexpensive route," *Nature*, 3, 12, 1–13, 2004
- [129]N. R. Jana, Y. Chen, and X. Peng, "Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach," *Chem. Mater.*, 16, 20, 3931–3935, 2004
- [130]J. Liu, S. Z. Qiao, Q. H. Hu, and G. Q. Lu, "Magnetic nanocomposites with mesoporous structures: Synthesis and applications," *Small*, 7, 4, 425–443, 2011
- [131]R. G. Chaudhuri and S. Paria, "Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis, Mechanisms, Characterization, and Applications," *Chem. Rev.*, 112, 4, 2373–2433, 2012
- [132]V. Blanco-Gutierrez *et.al.*, "Superparamagnetic Behavior of MFe₂O₄ Nanoparticles and MFe₂O₄/SiO₂ Composites (M: Co, Ni)" *J. Phys. Chem. C*, 117, 40, 20927–20935, 2013
- [133]J. S. Beck *et al.*, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834–10843, 1992
- [134]P. Yang, *et.al.*, "Triblock-Copolymer-Directed Syntheses of Large-Pore Mesoporous Silica Fibers," *Chem. Mater.*, 10, 8, 2033–2036, 1998
- [135]S. Alam, *et.al.*, "Unusual magnetic properties of size-controlled iron oxide nanoparticles grown in a nanoporous matrix with tunable pores," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 48, 40, 7358–7361, 2009
- [136]M. Popova, *et.al.*, "The physico-chemical and catalytic properties of ferrite-containing MCM-41 and SBA-15 materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, 151, 180–187, 2012
- [137]N. A. Fellenz, *et.al.*, "Synthesis and magnetic characterization of magnetite particles embedded in mesoporous MCM-41," *J. Magn. Magn. Mater.*, 306, 1, 30–34, 2006
- [138]X. Yan, *et.al.*, "Synthesis and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles confined within mesoporous silica," *Microporous Mesoporous Mater.*, 135, 1–3, 137–142, 2010
- [139]H. R. Emamian, *et.al.*, "Synthesis and magnetic characterization of MCM-41/CoFe₂O₄ nanocomposite," *J. Alloys Compd.*, 480, 2, 681–683, 2009
- [140]S. Banerjee, P. Hajra, A. Bhaumik, and D. Chakravorty, "Giant magnetocapacitance effect in nickel zinc ferrite impregnated mesoporous silica," *Mater. Lett.*, vol. 79, pp. 65–68, 2012
- [141]S. Banerjee, *et.al.*, "Exchange bias effect in nickel zinc ferrite-mesoporous silica nanocomposites," *J. Magn. Magn. Mater.*, 332, 98–102, 2013
- [142]V. Blanco-Gutiérrez *et.al.*, "ZnFe₂O₄ nanoparticles: Different magnetic behavior when they are hosted in porous structures," *Chem. Mater.*, 22, 22, 6130–6137, 2010

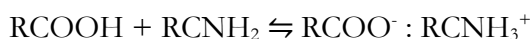
II. Materiales y técnicas experimentales

Se han preparado nanopartículas de ferrita de composición MFe_2O_4 (con $M = Fe, Co, Ni$ y Zn), estabilizadas con moléculas orgánicas y encapsuladas en matrices mesoporosas de sílice. La utilización de moléculas orgánicas capaces de coordinarse a los cationes superficiales, debe ayudar a controlar el tamaño de las partículas y debe evitar la agregación. La forma y tamaño de las partículas también se puede controlar utilizando matrices porosas de sílice. Tanto la matriz inorgánica como la envolvente orgánica debe afectar a las interacciones entre las partículas, por lo que pueden ser estos sistemas ideales para estudiar cómo afectan las interacciones interparticulares a las propiedades magnéticas y el efecto que ejercen tanto la matriz como las moléculas coordinadas.

II.1. Preparación de nanopartículas de ferrita estabilizadas con moléculas orgánicas

Para la preparación de las nanopartículas de ferrita se ha seguido un método síntesis que consiste en la descomposición de precursores en fase orgánica en presencia de surfactantes o estabilizantes. Es un método que tiene algunas ventajas destacables en comparación con los métodos en disolución convencionales y además, permite un gran control sobre el tamaño de las partículas pudiendo obtenerse tamaños de partícula desde los 3 nm a los 20 nm en función de las condiciones [1]. Las nanopartículas que se obtienen muestran una muy buena cristalinidad y homogeneidad de tamaños y formas, y además la superficie de las nanopartículas puede ser funcionalizada.

En este sentido, en la preparación de las nanopartículas de ferrita, MFe_2O_4 , estabilizadas con moléculas orgánicas se han utilizado como precursores de las diferentes ferritas acetilacetatos (acac) de hierro (III) y del metal divalente [2][3]. Además, con objeto de comprobar el efecto del precursor en el tamaño de las nanopartículas, se han sustituido los acetilacetatos del metal divalente ($M(acac)_2$) por los respectivos cloruros (MCl_2) [4]. Como agente estabilizante, se ha elegido ácido oleico (OA, $C_{18}H_{34}O_2$) que es un ácido carboxílico insaturado de cadena larga. Además se emplea oleilamina (OAm, $C_{18}H_{37}N$), que es una amina insaturado de cadena larga, cuya función en este caso es proporcionar un medio básico que facilita la desprotonación del ácido oleico [5].



Los grupos carboxilato del oleato que se forma interaccionan con los cationes metálicos de la superficie de la nanopartícula estabilizándola. Además, debido a que la cadena hidrocarbonada del ácido oleico es larga, las nanopartículas permanecen separadas debido al impedimento estérico. Como agente reductor, se emplea 1,2-hexadecanodiol (HDD) para evitar la posible

oxidación de los cationes metálicos durante la síntesis. En cuanto al disolvente, se han utilizado difenil éter y dibencil éter que tienen temperaturas de ebullición de 259°C y 298°C respectivamente.

II.1.1. Procedimiento experimental

En una síntesis típica, se utiliza el montaje que se observa en la Figura II.1a, que consiste en un matraz de fondo redondo provisto de una columna de reflujo tipo *vigreux* y una entrada de gas inerte. Para el calentamiento de la reacción se utiliza una placa calefactora con agitación magnética provista de una sonda de temperatura y baño de bloque metálico. Se añaden todos

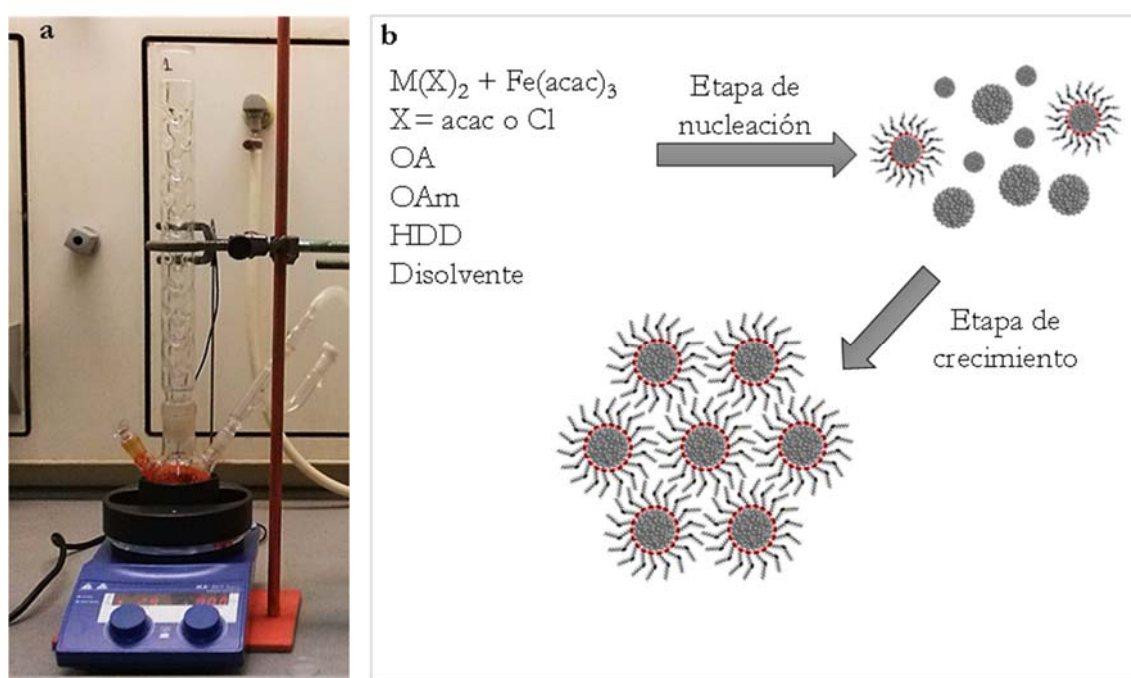


Figura II. 1. Montaje Experimental (a). Esquema de reacción (b).

los reactivos en cantidades estequiométricas al matraz de fondo redondo junto con 25 mL de disolvente (Tabla II.1.). A continuación, se agita la mezcla y se hace pasar una corriente de argón durante 10 minutos con objeto de desalojar el oxígeno presente en el medio. En un primer paso, se calienta la mezcla hasta 200°C y se mantiene un determinado tiempo y a continuación se calienta a reflujo también durante un tiempo variable (Tabla II.1). En la preparación de algunas muestras, se ha realizado el calentamiento en una sola etapa hasta la temperatura de ebullición del disolvente. Un esquema del proceso se representa en la Figura II.1b. Una vez finalizada la síntesis, se deja enfriar el medio de reacción hasta temperatura ambiente y a continuación se añade etanol para precipitar el producto. Este producto se separa por centrifugación a 6000 rpm.

Tabla. II. 2. Condiciones de síntesis de las muestras de ferrita estabilizadas con ácido oleico.

MUESTRA	[OA] [OAm]	[diol]	[Fe ³⁺]	[M ²⁺]	Tiempo 200°C	Tiempo reflujo
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	min	min
Fe-AF24-4.4	0.24	0.4	0.08	-	0	240
Fe-AF24-6.3-2.4	0.24	0.4	0.08	-	120	30
Fe-AB19-7	0.192	0.32	0.064	-	0	90
Fe-ClB24-11.8	0.24	0.4	0.08	0.04	15	30
Co-AF24-3	0.24	0.4	0.08	0.04	40	240
Co-AB24-4.4	0.24	0.4	0.08	0.04	40	240
Co-AF24-5.5	0.24	0.4	0.08	0.04	60	5
Co-AF24-6.5	0.24	0.4	0.08	0.04	60	180
Co-AB09-6.6	0.096	0.32	0.064	0.032	15	90
Co-AB19-6.8	0.192	0.32	0.064	0.032	30	180
Co-AB19-7.6	0.192	0.32	0.064	0.032	30	90
Co-ClB24-9.2	0.24	0.4	0.08	0.04	15	90
Ni-AF24-7.9-2.3	0.24	0.4	0.08	0.04	0	240
Ni-AB19-8a	0.192	0.32	0.064	0.032	0	60
Ni-AB19-8b	0.192	0.32	0.064	0.032	0	30
Ni-ClB24-8.2	0.24	0.4	0.08	0.04	0	30
Ni-AB19-8.6	0.192	0.32	0.064	0.032	0	90
Ni-ClB24-11	0.24	0.4	0.08	0.04	15	90
Ni-ClB24-15.3	0.24	0.4	0.08	0.04	0	60
Zn-AF24-3	0.24	0.4	0.08	0.04	120	60
Zn-AF24-3.6	0.24	0.4	0.08	0.04	40	240
Zn-AF24-3.8	0.24	0.4	0.08	0.04	30	5
Zn-AB24-4	0.24	0.4	0.08	0.04	40	240
Zn-AF24-4.7	0.24	0.4	0.08	0.04	120	30
Zn-AF24-5.4	0.24	0.4	0.08	0.04	180	60
Zn-AB19-6	0.192	0.32	0.064	0.032	30	180
Zn-AB19-6.7	0.192	0.32	0.064	0.032	30	90
Zn-AB09-6.8	0.096	0.32	0.064	0.032	15	90
Zn-ClB24-9.4	0.24	0.4	0.08	0.04	15	30

durante 10 minutos y se dispersa en *n*-hexano. Esta etapa de lavado se realiza las veces que sean necesarias, hasta ausencia de ácido oleico libre que se detecta mediante espectroscopía IR. La nomenclatura empleada en las muestras sigue el siguiente esquema:

Catión divalente-Precursor M^{2+} -Disolvente-[ácido oleico]-tamaño de partícula.

Precursor: Acetilacetatos (A)- Cloruros (Cl)

Disolvente: Difenil éter (F) – Dibencil Éter (B)

[Ácido oleico]: 0.096 mol/L (09) - 0.192 mol/L (19) - 0.24 mol/L (24)

Para diferenciar muestras que se han preparado variando algún parámetro de la síntesis pero que presentan el mismo tamaño de partícula se utilizan las letras a y b (ver Tabla II.1.).

Para obtener mayores tamaños de partícula, se ha llevado a cabo síntesis vía semilla que consiste en realizar una síntesis en dos etapas[6][7]. En la primera etapa, mediante el procedimiento descrito previamente, se preparan las nanopartículas que actuaran como semilla. Estas semillas pueden ser aisladas en la etapa I y añadidas en la etapa II suspendidas en *n*-hexano (muestras señaladas con asterisco), o pueden ser nanopartículas preparadas en la primera etapa pero que no se aíslan del medio de reacción. En la segunda etapa, se añaden al medio de reacción

Tabla. II. 2. Condiciones de síntesis de las muestras de ferrita estabilizadas con ácido oleico preparadas vía semilla.

MUESTRA	ETAPA 1					
	[OA] [OAm]	[diol]	[Fe ³⁺]	[M ²⁺]	Tiempo a 200°C	Tiempo a reflujo
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	min	min
Fe-AFS24-6	0.24	0.4	0.08	-	30	60
Co-AFS24-4.1	0.24	0.4	0.08	0.04	30	30
Co-AFS24-4.7	0.24	0.4	0.08	0.04	30	60
Co-AFS24-9.4-5.4*	0.24	0.4	0.08	0.04	60	5
Zn-AFS24-4.4	0.24	0.4	0.08	0.04	30	60
Zn-AFS24-4.5	0.24	0.4	0.08	0.04	30	30
Zn-AFS24-8.3*	0.24	0.4	0.08	0.04	30	5
MUESTRA	ETAPA 2					
	[OA] [OAm]	[diol]	[Fe ³⁺]	[M ²⁺]	Tiempo a 200°C	Tiempo a reflujo
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	min	min
Fe-AFS24-6	0.24	0.4	0.08	-	15	30
Co-AFS24-4.1	0.16	0.267	0.054	0.027	0	60
Co-AFS24-4.7	0.24	0.4	0.08	0.04	15	30
Co-AFS24-9.4-5.4*	0.24	0.4	0.08	0.04	120	180
Zn-AFS24-4.4	0.24	0.4	0.08	0.04	0	30
Zn-AFS24-4.5	0.16	0.267	0.054	0.027	0	60
Zn-AFS24-8.3*	0.24	0.4	0.08	0.04	120	180

donde se encuentran las nanopartículas previamente preparadas, los reactivos con las concentraciones que se indican en la Tabla II.2. En esta etapa de la síntesis tiene lugar el crecimiento de los núcleos que actúan como partículas-semilla. La nomenclatura utilizada para estas muestras es la misma que para las muestras de la Tabla II.1., pero se añade una S de “semilla” para diferenciarlas.

II.2. Preparación de nanopartículas de ferrita en matrices mesoporosas de sílice

Se han preparado matrices de sílice tipo MCM-41 y SBA-15 que van a actuar como nanoreactores, en los que se infiltra una disolución que contiene los precursores de la ferrita. Las nanopartículas se obtienen mediante tratamiento térmico en el que el precursor se descompone y cristaliza el óxido mixto. Por otra parte, se han obtenido nanopartículas de ferrita dispuestas en forma de nanohilos mediante la eliminación de la matriz, de forma que la matriz porosa actúa como molde.

II.2.1. Síntesis de matrices mesoporosas de sílice

La síntesis de las matrices mesoporosas se basa en la gelificación de oligómeros silicato en las cavidades de una fase cristal-líquido de un surfactante, o en el autoordenamiento cooperativo del surfactante con las especies silicato. El primer mecanismo “*liquid-crystal templating*” requiere la formación previa de un ordenamiento micelar del surfactante que actúa como molde (Figura

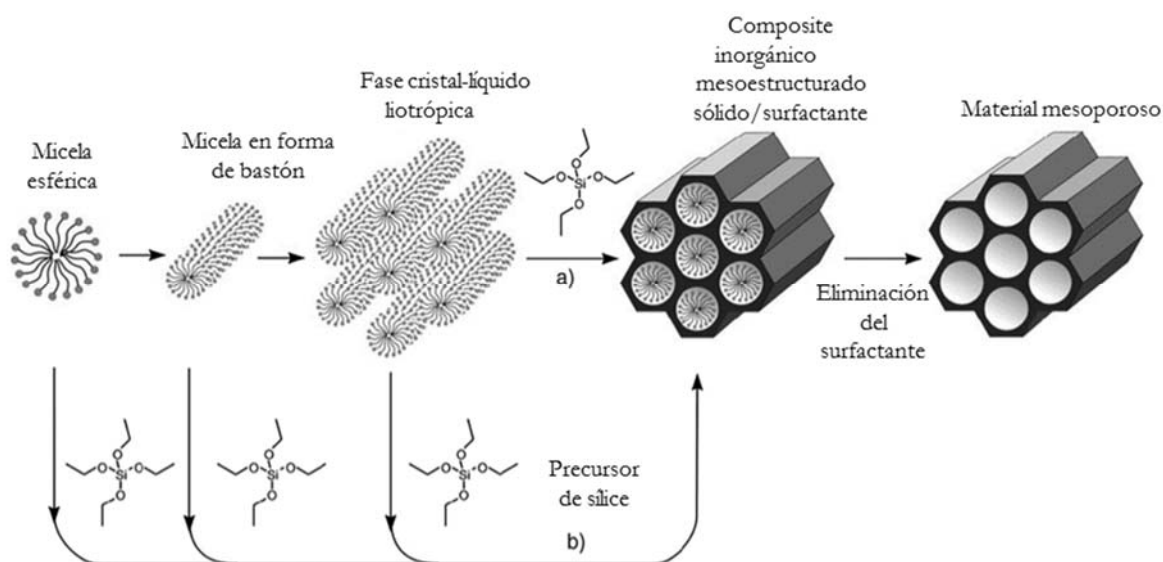


Figura II. 2. Formación de materiales mesoporosos mediante agentes directores de la estructura. a) mecanismo de “molde cristal-líquido” y b) mecanismo de “molde cristal-líquido cooperativo”. [9]

II.2.a), mientras que, en el segundo caso (Figura II.2.b), la interacción de las moléculas de

surfactante con el precursor de sílice favorece la formación de estructuras ordenadas silicato/surfactante cristal-líquido. En ambos casos, la red porosa se forma como consecuencia de la hidrólisis y policondensación de especies silicato que da lugar a la precipitación de un gel. En general, es preciso un tratamiento hidrotermal en el que la mesoestructura se consolida y reordena. La red mesoporosa se obtiene una vez eliminado el surfactante, generalmente mediante tratamiento térmico [8][9].

II.2.1.1. Síntesis de sílice tipo MCM-41

En la síntesis de la MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) [9] [10] se utiliza un silicato orgánico o inorgánico como fuente de sílice en presencia de un surfactante como bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). El ion de amonio cuaternario forma micelas que se agregan en un cristal líquido lo que determina la mesoestructura del material sólido (Figura II.2.a). El molde consiste en una formación hexagonal de micelas cilíndricas en las cuales las cadenas hidrocarbonadas hidrófobas se unen en el centro formando el corazón de la micela, mientras que los grupos polares se orientan hacia la superficie, en contacto con el medio acuoso. Tras la adición del precursor inorgánico, éste interacciona con la micela, creando paredes inorgánicas entre el ordenamiento hexagonal de las micelas cilíndricamente agregadas. Tras la calcinación, el surfactante se elimina de los poros, dejando un material mesoporoso formado por cilindros huecos en un ordenamiento hexagonal.

En la preparación de este material se han utilizado bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante, etilamina (EA) para controlar el pH y tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de sílice con relación molar TEOS:CTAB:EA:H₂O de 1:0.15:1.6:120 [11]. Se mezclan 6.6 mmol de CTAB y 5.3 mol de agua, se añade EA hasta alcanzar pH=11 y por último se añaden 44 mmol de TEOS gota a gota y se mantiene la disolución con agitación durante 4 horas. Transcurrido este tiempo, se forma un gel que se trata a 80°C durante 30 minutos y después se introduce en un autoclave a 100°C durante 48-72 horas. El producto final se separa por filtración, se lava con abundante agua y se seca al aire. Por último, el sólido se calcina a 550°C durante 6 horas con velocidad de calentamiento de 1°C/min. La muestra obtenida se ha denominado MH.

II.2.1.2. Síntesis de sílice tipo SBA-15

La matriz de sílice mesoporosa tipo SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*) [12] que se va a emplear para encapsular las nanopartículas de ferrita se preparó siguiendo un procedimiento similar al descrito por Zhao *et al.*, en el que se utiliza un copolímero de bloque (poli-óxido de alqueno) como surfactante en medio fuertemente ácido y TEOS como fuente de sílice [10] [11]. Las

especies silicato parcialmente hidrolizadas y el copolímero, interaccionan y se reorganizan mediante una combinación de fuerzas electrostáticas, enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. La hidrólisis y condensación de la sílice y la simultánea organización del surfactante/especie inorgánica, da lugar a la estructura mesoporosa que se revela cuando se elimina el surfactante (Figura II.2b)[8]. La estructura porosa de la SBA-15 está formada, como la MCM-41, por canales huecos que se disponen en un ordenamiento hexagonal. Sin embargo, la SBA-15 contiene microporos que están situados en las paredes de los canales y que se producen como consecuencia de la estructura molecular del copolímero tribloque que actúa como molde. El copolímero forma micelas en las que el *core* está formado por bloques de óxido de propileno (PO) y los bloques de óxido de etileno (EO) se orientan hacia la superficie. Los bloques PO son muy hidrofóbicos pero la hidrofobicidad de los bloques EO aumenta con la temperatura, de forma que a la temperatura de la síntesis los bloques EO están expandidos y pueden penetrar en la red de sílice durante la condensación. La microporosidad se genera al eliminarse las cadenas de polímero durante el tratamiento térmico [15].

En la preparación de este material se ha utilizado el copolímero tribloque poli(óxido de etileno)-co-(óxido de propileno)-co-(óxido de etileno) (Pluronic®, P₁₂₃, PEO-PPO-PEO), ácido clorhídrico y tetraetilortosilicato (TEOS) con relación molar TEOS:P₁₂₃:HCl:H₂O de 1:0.017:5.7:193[12] [16]. En una síntesis típica, se añaden 0.68 mmol (PEO-PPO-PEO) a 1.67 mol de agua. A continuación, se añade la cantidad necesaria de una disolución de ácido clorhídrico 2M, y se mantiene la disolución con agitación a una temperatura de 35°C hasta disolución total del polímero. Una vez disuelto, se añaden 0.04 mol de TEOS a la disolución y se mantiene 20 horas con agitación a una temperatura de 60°C. La mezcla de reacción se envejece a reflujo sin agitación durante 12-24 horas. El sólido obtenido se filtra y se lava varias veces con etanol. Por último, el sólido se calcina al aire a 550°C durante 6 horas con velocidad de calentamiento de 1°C/min. La muestra obtenida se ha denominado SB.

II.3. Preparación de nanopartículas de ferrita encapsuladas en matrices tipo MCM-41 y SBA-15

El procedimiento experimental consiste en infiltrar en la matriz porosa, previamente preparada y desgasificada, una disolución acuosa formada por los precursores de las diferentes ferritas. Se preparan disoluciones acuosas de los cationes divalentes de concentración 0,165 M. Para los cationes Co²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺ se emplean los nitratos (M(NO₃)₂) como precursores y para el catión Fe²⁺ se emplea sal de Mohr ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂) como precursor. Cada una de estas disoluciones se mezcla con una disolución 0,165 M de nitrato de hierro (III) (Fe(NO₃)₃) en

relación molar $M^{2+}:Fe^{3+}$ de 1:2. La disolución final se infiltra en aproximadamente 1 g de la matriz que se deposita en un recipiente plano donde la disolución se añade gota a gota con una pipeta *pasteur*. La matriz porosa absorbe la disolución por capilaridad alojándose los precursores metálicos en sus poros. La matriz infiltrada se deja secar al aire y finalmente se calcina a 600°C (velocidad de calentamiento de 1°C/min) durante 2 horas. La nomenclatura empleada en la denominación de las muestras consiste en la matriz empleada (MH o SB) seguida del catión divalente de la ferrita.

II.4. Preparación de nanohilos de ferrita

La preparación de los nanohilos de ferrita se lleva a cabo a partir de las muestras de ferrita encapsuladas en la matriz de sílice mesoporosa SBA-15, mediante la disolución total de la sílice de las muestras. Previamente y con objeto de consolidar las nanopartículas que se encuentran dentro de los canales de la matriz, las muestras se someten a tratamiento térmico a 500°C durante 5 horas. Para la disolución de la sílice se depositan 0.5 g de muestra en un vaso de precipitados y se añaden 30 mL de una disolución de NaOH 2M. La mezcla se agita brevemente y se deja reposar durante ocho días. Transcurrido este tiempo, se elimina el sobrenadante con una pipeta *pasteur* y se añaden 30 mL de agua. Este proceso se realiza varias veces, hasta obtener pH neutro en la mezcla. Por último, el sólido se filtra, se lava con abundante agua y se deja secar al aire. Las muestras se denominan NW-M (M: Fe, Co, Ni y Zn).

II.5. Técnicas de caracterización

II.5.1. Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización mediante difracción de rayos X de las matrices de sílice mesoporosas se ha realizado en un difractómetro *PANalytical X'Pert PRO MPD* con radiación Cu $k\alpha$ ($\lambda = 1.54056$ Å) registrando los difractogramas en el rango de 2θ comprendido entre 0.5° y 5° con tamaño de paso de 0.03. En la caracterización de las muestras que contienen ferrita se han empleado un difractómetro *Siemens D5000* y un difractómetro *PANalytical X'Pert POWDER* con radiación Cu $k\alpha$, registrando los difractogramas en el rango de 2θ comprendido entre 10° y 70° con tamaño de paso de 0.04.

II.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la caracterización de las muestras mediante microscopía electrónica de transmisión se ha utilizado un microscopio *JEOL JEM 2100* que opera a 200 kV y que está equipado con un detector *XEDS (X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy)* para el análisis composicional. Además, para obtener imágenes de más alta resolución se ha utilizado un microscopio *JEOL-3000F* que opera a 300 kV. Para la observación de las muestras en el microscopio electrónico, estas se depositan en una rejilla de cobre recubierta con una capa agujereada de carbón. El procedimiento de la preparación de las muestras depende de si están en estado sólido o en suspensión. Así, las muestras en polvo se dispersan en una suspensión de butanol con ayuda de ultrasonidos y posteriormente se depositan unas gotas de suspensión sobre la rejilla. Las muestras que se encuentran suspendidas en n-hexano se depositan directamente sobre la rejilla de cobre.

II.5.3. Adsorción de N_2

La adsorción de N_2 se ha utilizado para caracterizar la textura de las matrices mesoporosas y de los materiales compuestos ferrita/matriz. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K se han realizado en un analizador de área superficial *ASAP 2020 de Micromeritics*. Previamente a la obtención de las isothermas, las muestras se desgasifican a 110°C durante 3 horas y una presión de 10^{-3} torr.

II.5.4. Espectroscopía en el Infrarrojo

La espectroscopía IR se ha utilizado para caracterizar la interacción entre los cationes superficiales y la envolvente orgánica en las muestras de nanopartículas estabilizadas. Se ha empleado un espectrofotómetro *MIDAC Prospect-IR* con un rango de frecuencias entre 400-

4000 cm^{-1} . Se dispersa una pequeña porción de las muestras en KBr para posteriormente formar una pastilla por presión.

II.5.5. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se han recogido a temperatura ambiente en un espectrómetro de micro-Raman confocal, *VoyageTM BWS435-532SY*, *BW&Tek*, equipado con un detector CCD. El haz del láser de estado sólido de longitud de onda de excitación 532 nm se focaliza en la muestra mediante un microscopio con un objetivo de x50 y se recoge la señal Raman en configuración de *backscattering*. La potencia de excitación se limita a 2mW para evitar la degradación de la muestra. La resolución del espectro es de aproximadamente 4 cm^{-1} .

II.5.6. Análisis termogravimétrico (ATG)

Para determinar la proporción de ferrita en las muestras de nanopartículas estabilizadas con moléculas orgánicas, se han registrado curvas de análisis termo-gravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) utilizando un equipo *SDT Q6000* de *TA Instruments*. Los termogramas se realizaron en corriente de oxígeno (100 mL/min) a una velocidad de calentamiento de 10°/min

II.5.7. Medidas magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización se han realizado en un magnetómetro *SQUID Quantum Design XL* instalado en el CAI de Técnicas Físicas de la Universidad Complutense de Madrid. Las medidas de susceptibilidad ZFC (*zero field cooling*) se llevan a cabo enfriando la muestra hasta 2-5 K en ausencia de campo magnético. A continuación, se aplica un campo de 500 Oe y se registra la magnetización aumentando la temperatura hasta 300 K. La medida de susceptibilidad FC (*field cooling*) se realizó del mismo modo que la de ZFC excepto que el enfriamiento hasta 5 K se realiza en presencia de un campo de 500 Oe. En algunas muestras las medidas de susceptibilidad se han registrado hasta 500K o 700K. Los ciclos de histéresis se realizaron a temperaturas entre 5 K y 250 K con campos magnéticos comprendidos entre -5 y 5 Teslas.

II.6. Bibliografía

- [1] G. Schmid, Nanoparticles. *Wiley-VCH*, 2004
- [2] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, and P. M. Rice, “Monodisperse MFe_2O_4 ($M=Fe, Co, Mn$) Nanoparticles,” *Chem. Mater.*, 4, 10598, 2011
- [3] M. Lattuada and T. A. Hatton, “Functionalization of Monodisperse Magnetic Nanoparticles,” *Langmuir*, 23, 4, 2158–2168, 2007
- [4] R. Chen, M. G. Christiansen, and P. Anikeeva, “Maximizing hysteretic losses in magnetic ferrite nanoparticles via model-driven synthesis and materials optimization,” *ACS Nano*, 7, 10, 8990–9000, 2013
- [5] R. A. Harris, P. M. Shumbula, and H. Van Der Walt, “Analysis of the interaction of surfactants oleic acid and oleylamine with iron oxide nanoparticles through molecular mechanics modeling,” *Langmuir*, 31, 13, 3934–3943, 2015
- [6] X. Lasheras et al., “Chemical Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Nickel Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications,” *J. Phys. Chem. C*, 120, 6, 3492–3500, 2016
- [7] I. Castellanos-Rubio et al., “ Fe_3O_4 nanoparticles prepared by the seeded-growth route for hyperthermia: electron magnetic resonance as a key tool to evaluate size distribution in magnetic nanoparticles” *Nanoscale*, 6, 13, 7542–52, 2014
- [8] Y. Wan and Zhao, “On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates,” *Chem. Rev.*, 107, 7, 2821–2860, 2007
- [9] J. S. Beck et al., “A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates,” *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834–10843, 1992
- [10] C. T. Kresge, et al., “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism,” *Nature*, 359, 6397, 710–712, 1992
- [11] C. Cai, H. Wang, and J. Han, “Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized aluminosilicate MCM-41 hybrid mesoporous materials,” *Appl. Surf. Sci.*, 257, 23, 9802–9808, 2011
- [12] Zhao et al., “Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores,” *Science*, 279, 5350, 548–52, 1998
- [13] D. Zhao, et al., “Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures,” *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 24, 6024–6036, 1998
- [14] P. Yang, et al., “Triblock-Copolymer-Directed Syntheses of Large-Pore Mesoporous Silica Fibers” *Chem. Mater.*, 10, 8, 2033–2036, 1998
- [15] M. Jaroniec, et al., “Characterization of the Porous Structure of SBA-15,” *Chem. Mater.*, 12, 7, 1961–1968, 2000
- [16] J. Morère, et al., “Deposition of Pd into mesoporous silica SBA-15 using supercritical carbon dioxide.” *The Journal of Supercritical Fluids*, 56, 2, 213–222, 2011

III. Nanopartículas de ferrita estabilizadas con moléculas orgánicas

III.1. Caracterización estructural y morfológica

III.1.1. Caracterización mediante difracción de rayos X

En las Figuras III.1 y III.2 se recogen los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de nanopartículas de composición MFe_2O_4 (con $M = Fe, Co, Ni$ y Zn) estabilizadas con moléculas orgánicas. Los diagramas de difracción indican que todas las muestras cristalizan en el tipo estructural espinela (G.E. N° 227, $Fd\bar{3}m$) y no se observan fases secundarias. En todos los casos los máximos de difracción son anchos como corresponde

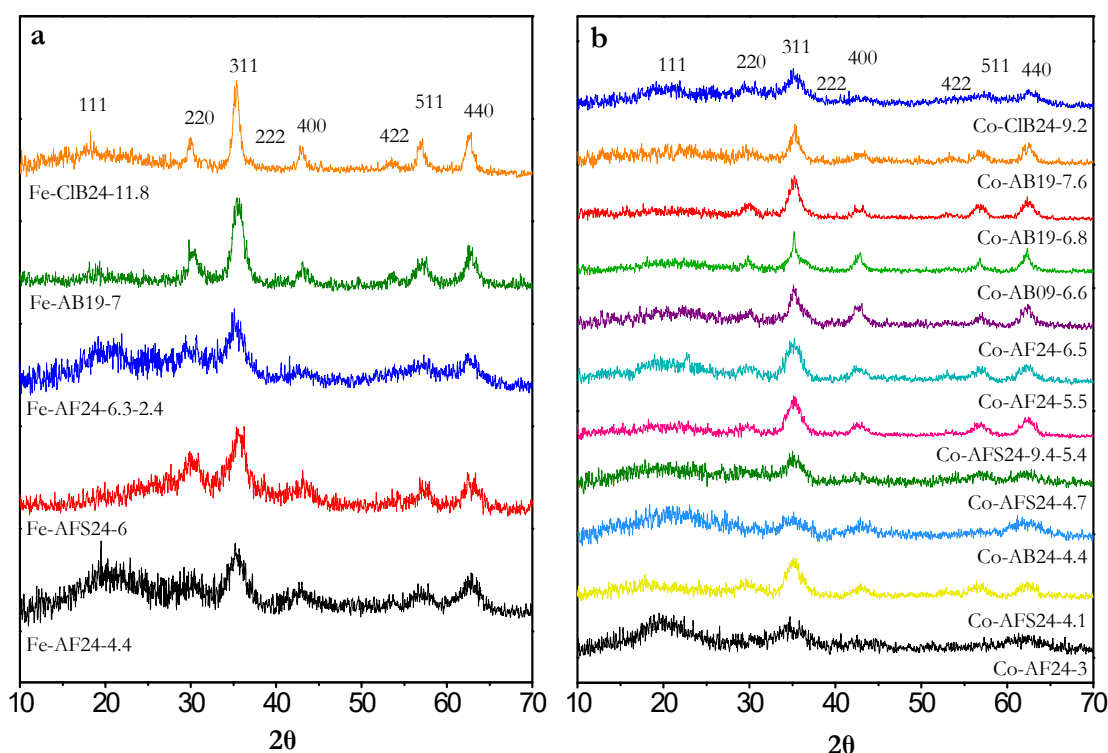


Figura III. 1. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de ferrita de composición $FeFe_2O_4$ y $CoFe_2O_4$ estabilizadas con moléculas orgánicas

a partículas de tamaño nanométrico. Además, los máximos de difracción se definen peor a medida que disminuye el tamaño de partícula. El máximo que aparece en torno a $2\theta = 20^\circ$ se debe en parte a la envoltente orgánica, ya que la intensidad de este máximo es mayor que la que corresponde a la reflexión (111) de la espinela.

El tamaño de dominio cristalográfico de las muestras se ha estimado aplicando la fórmula de Scherrer (ec.III.1) a la reflexión (311) [1]:

$$D_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{ec.III.1})$$

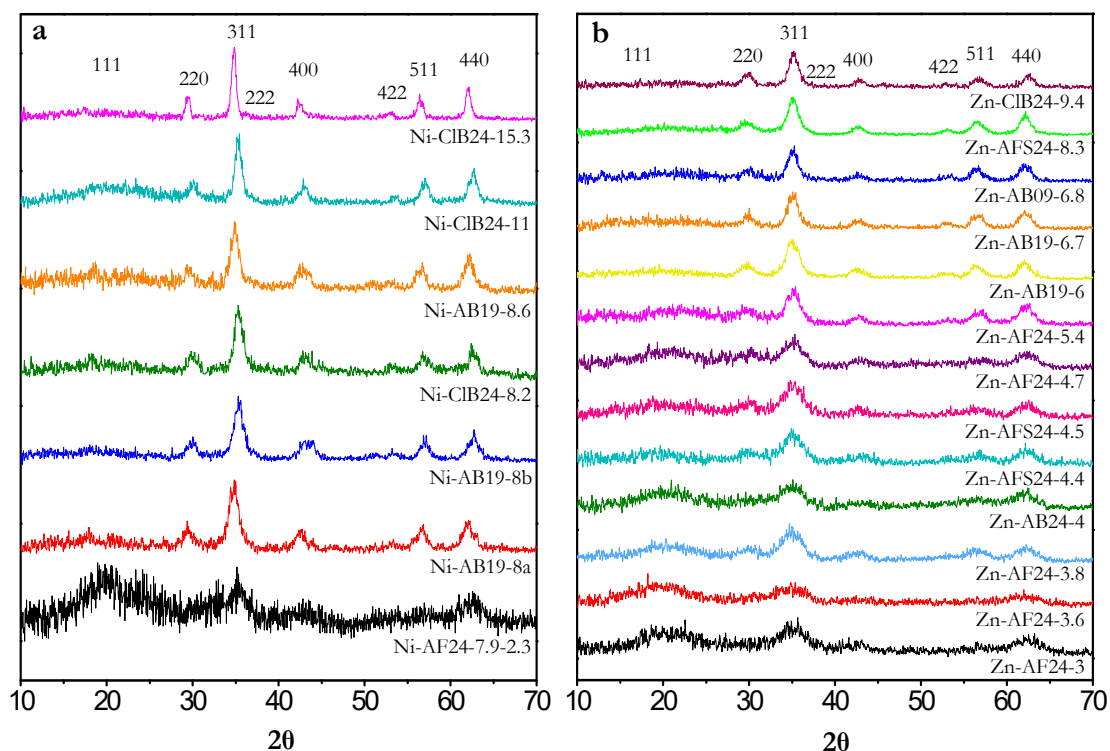


Figura III. 2. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de ferrita de composición NiFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 estabilizadas con moléculas orgánicas

donde, D_{RX} es el tamaño de dominio cristalográfico, k es una constante que suele tomar el valor de 0.9 para partículas con morfología esférica, λ es la longitud de onda de la radiación empleada y β es la anchura a media altura del máximo de difracción correspondiente a un ángulo 2θ . Los valores de dominio cristalográfico (D_{RX}) calculados se recogen en la Tabla III.1. En partículas monocristalinas el tamaño de dominio cristalográfico coincide con el tamaño de partícula. El acuerdo entre el tamaño de dominio cristalográfico calculado mediante la ecuación de Scherrer (ec.III.1) y el tamaño de partícula medido a partir de las micrografías de TEM (D_{TEM} , sección III.1.2) es bastante razonable, teniendo en cuenta que los máximos de difracción son anchos y están poco definidos.

La relación de intensidades de las reflexiones (220) y (400) puede proporcionar información cualitativa acerca de la distribución catiónica en la estructura espinela, $((M_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})[M_x^{2+}Fe_{2-x}^{3+}]O_4)$, y por tanto del grado de inversión (x) [2]. El factor de estructura de los planos (400) de la espinela es casi insensible a la distribución catiónica, sin embargo, el factor de estructura de los planos (220) depende exclusivamente de los cationes que ocupan las posiciones tetraédricas de la espinela. Esto da lugar a intensidades diferentes en la reflexión (220) en función de qué catión ocupe las posiciones tetraédricas (M^{2+} o Fe^{3+}). En una espinela con distribución catiónica correspondiente a una espinela normal ($x=0$), como es el caso de la espinela ZnFe_2O_4 *bulk*, en la que todos los cationes Zn^{2+} se encuentran en los

Tabla. III. 3. Parámetros microestructurales de las diferentes muestras.

MUESTRA	D_{RX}	D_{TEM}	σ	CD	D_{p-p}
	nm	nm	nm	%	nm
Fe-AF24-4.4	4.2	4.4	0.8	18	1.48
Fe-AFS24-6	5.6	6	0.7	12	2.19
Fe-AF24-6.3-2.4	5.8	6.3-2.4	0.7-0.5	11-21	-
Fe-AB19-7	6.2	7	0.9	13	1.96
Fe-CIB24-11.8	9.4	11.8	2.7	23	2.50
Co-AF24-3	2.0	3	0.4	13	1.33
Co-AFS24-4.1	4.4	4.1	0.7	17	2.27
Co-AB24-4.4	4.1	4.4	0.6	14	2.20
Co-AFS24-4.7	4.1	4.7	0.8	17	1.73
Co-AFS24-9.4-5.4	4.4	9.4-5.4	0.9-0.9	10-17	-
Co-AF24-5.5	4.1	5.5	0.8	15	2.40
Co-AF24-6.5	6.9	6.5	0.8	12	2.19
Co-AB09-6.6	6.6	6.6	0.6	9	1.93
Co-AB19-6.8	5.7	6.8	0.6	9	2.48
Co-AB19-7.6	6.4	7.6	0.7	9	2.37
Co-CIB24-9.2	7.4	9.2	1.2	13	2.57
Ni-AF24-7.9-2.3	5.1	7.9-2.3	0.8-0.3	11-13	-
Ni-AB19-8a	6.4	8	1	13	2.27
Ni-AB19-8b	6.7	8	1.4	18	1.98
Ni-CIB24-8.2	7.3	8.2	0.8	10	2.44
Ni-AB19-8.6	7.1	8.6	1	12	2.16
Ni-CIB24-11	9.2	11	1.3	12	2.08
Ni-CIB24-15.3	13.4	15.3	1.7	11	2.60
Zn-AF24-3	2.6	3	0.4	13	2.03
Zn-AF24-3.6	2.0	3.6	0.7	19	2.16
Zn-AF24-3.8	3.0	3.8	0.5	13	2.07
Zn-AB24-4	3.0	4	0.5	13	2.12
Zn-AFS24-4.4	3.9	4.4	0.5	11	2.08
Zn-AFS24-4.5	3.5	4.5	0.6	13	1.84
Zn-AF24-4.7	3.6	4.7	0.6	13	2.40
Zn-AF24-5.4	4.7	5.4	0.6	11	2.02
Zn-AB19-6	4.8	6	0.8	13	1.92
Zn-AB19-6.7	5.8	6.7	0.7	10	2.46
Zn-AB09-6.8	5.8	6.8	0.7	10	1.91
Zn-AFS24-8.3	6.3	8.3	1.2	14	1.90
Zn-CIB24-9.4	6.5	9.4	1.0	11	2.52

D_{RX} : Tamaño de dominio cristalográfico determinado por difracción de RX, D_{TEM} : tamaño de partícula determinado por TEM, σ : desviación estándar y CD : coeficiente de dispersión de la medida de D_{TEM} , D_{p-p} : distancia partícula-partícula.

sitios tetraédricos, la relación de intensidades $I(220)/I(400)$ es aproximadamente 2.25 [3]. En el caso de las muestras de ferrita de zinc con tamaños de partícula entre 3 y 9.4 nm, la relación de intensidades es desde 1.6 para las nanopartículas más grandes hasta 1.0 para las más pequeñas. Esta variación indica que una proporción creciente de cationes Zn^{2+} se intercambian por Fe^{3+} en los sitios tetraédricos, dando lugar a una distribución catiónica progresivamente más desordenada con un mayor grado de inversión, x , al disminuir el tamaño.

En las ferritas espinela con una distribución catiónica inversa ($x=1$), como son las ferritas de Fe, Co y Ni de tamaño micrométrico o *bulk*, el factor de estructura de la reflexión (220) depende de los cationes Fe^{3+} que ocupan los sitios tetraédricos. Cuando disminuye el tamaño, varía la distribución catiónica de manera que el factor de estructura de la reflexión (220) se debe modificar. Sin embargo, en las muestras de estas tres composiciones independientemente del tamaño de partícula, no se observan diferencias significativas en la relación de intensidades de los máximos de difracción (220) y (400). La intensidad de difracción es proporcional al factor de estructura y este a su vez es función del factor de difusión atómica [4]. En la ferrita de zinc se observan diferencias en la relación de intensidades de los planos (220) y (400) porque los factores de difusión de los cationes Zn^{2+} y Fe^{3+} son suficientemente diferentes. Sin embargo, los factores de difusión atómica de los cationes Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{2+} son muy próximos al factor de difusión del catión Fe^{3+} , por lo que en la ferritas $FeFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ los factores de estructura de las reflexiones (220) y (400) son muy similares de manera que no se pueden observar diferencias significativas en las intensidades de esos máximos de difracción.

III.1.2. Caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión

En las Figuras III.3 -III.15 se recogen imágenes TEM de las diferentes muestras de ferrita estabilizadas con moléculas orgánicas. Se ha estimado el valor medio de tamaño de partícula (D_{TEM}) a partir de las micrografías midiendo alrededor de 100 partículas de cada muestra y, para hacer una estimación de la dispersión de D_{TEM} , se ha calculado la desviación estándar (σ) y el coeficiente de dispersión ($CV = (\sigma/D_{TEM}) \times 100$). Además, se han estimado las distancias partícula-partícula (D_{p-p}) en cada una de las muestras. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla III.1. Por otra parte, se han realizado análisis mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (XEDS) de las muestras, indicando en todos los casos una relación molar M^{2+} (M: Co, Ni y Zn)/Fe de 1:2, lo que está de acuerdo con la estequiometría correspondiente a la ferrita.

Las Figuras III.3 y III.4 corresponden a la nanopartículas de composición $FeFe_2O_4$. Las muestras Fe-AFS24-6 (Figuras III.3.c y d) y Fe-AB19-7 (Figuras III.3.g y h) presentan una

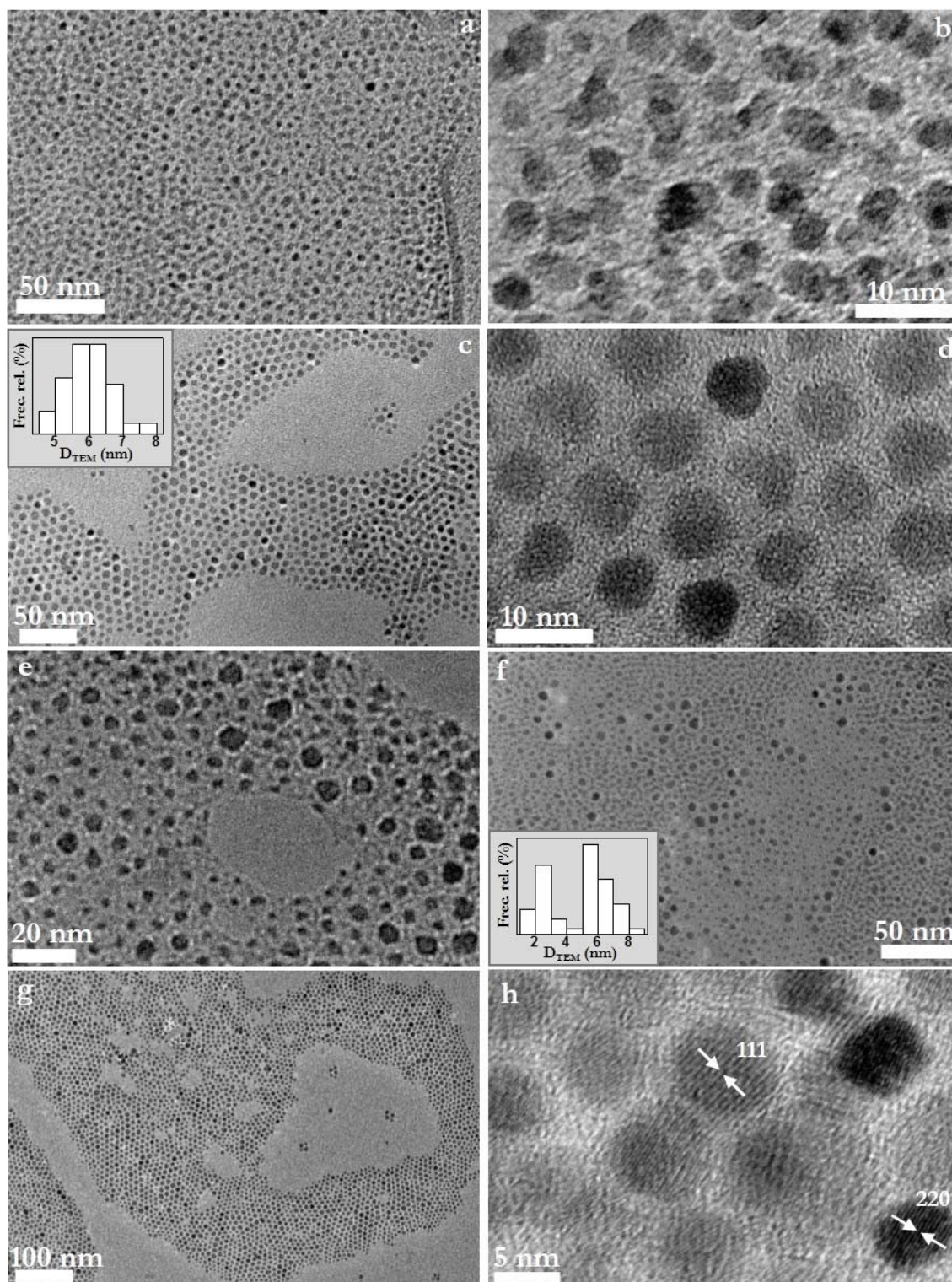


Figura III. 3. Imágenes TEM de las muestras de FeFe_2O_4 estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestras Fe-AF24-4.4 (a y b), Fe-AFS24-6 (c y d), Fe-AF24-6.3-2.4 (e y f) y Fe-AB19-7 (g y h).

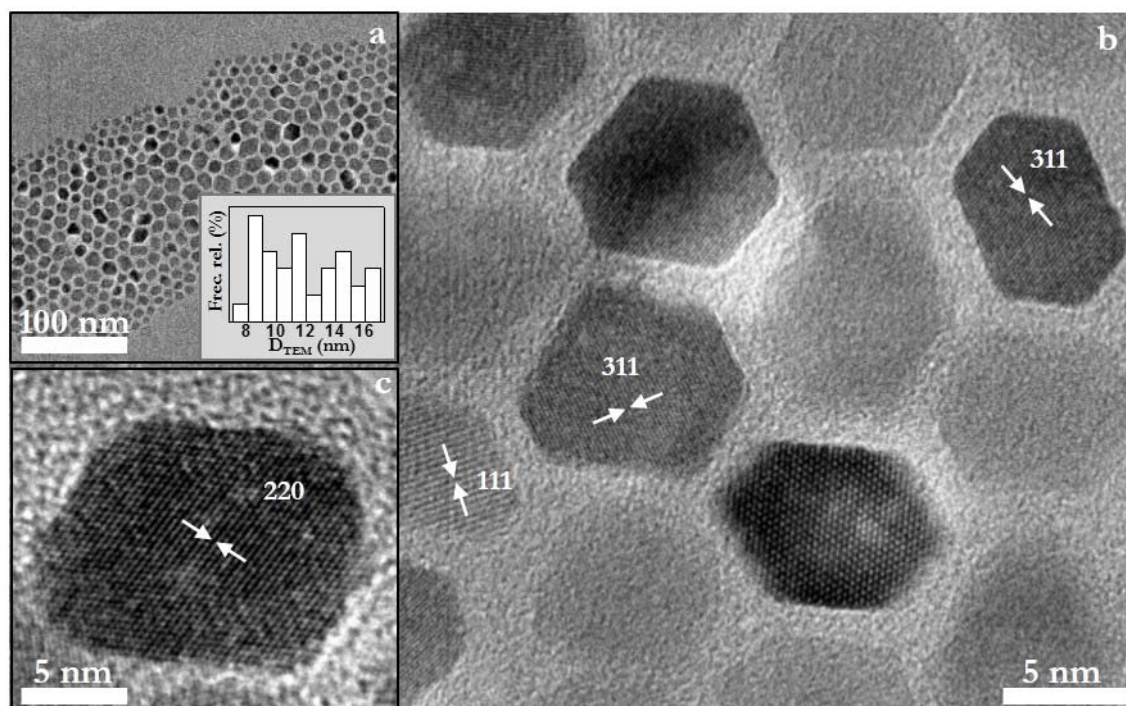


Figura III. 4. Imágenes TEM de las muestras de FeFe_2O_4 estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestra Fe-CIB24-14.7-8.3 (a-c).

distribución de tamaños estrecha (*inset* Figura III.3.f) y partículas con forma redondeada, que se hace más definida según aumenta el tamaño. La muestra Fe-AF24-4.4 (Figuras III.3.a y b) presenta una distribución de tamaños relativamente ancha observándose partículas con forma más heterogénea. En el caso de la muestra Fe-CIB24-11.8 (Figuras III.4.a-c) la distribución de tamaños es ancha (*inset* Figura III.4.a) con tamaños comprendidos entre 8 y 15 nm. Las partículas de mayor tamaño presentan forma poliédrica, de acuerdo con resultados de la bibliografía en los que se indica que las aristas se empiezan a definir para tamaños de partícula de en torno a 7 nm [5]. En todos los casos las nanopartículas tienden a ordenarse en una monocapa formando un empaquetamiento hexagonal. La muestra Fe-AF24-6.3-2.4 (Figuras III.3.e y f) presenta una distribución de tamaños bimodal (*inset* Figura III.3.f). En las imágenes a más altos aumentos (Figura III.3.h y Figuras III.4.b y c) se pueden observar secuencias de diferentes planos cristalográficos que reflejan el buen grado de cristalinidad de las partículas. Se han indicado mediante flechas algunos espaciados interplanares que se pueden asignar a la estructura espinela.

En las Figuras III.5-8 se recogen imágenes TEM correspondientes a las nanopartículas de composición CoFe_2O_4 . En todos los casos las distribuciones de tamaño son relativamente estrechas (*inset* Figuras III.5.b, III.7.e y III.8.a) a excepción de la muestra Co-AFS24-9.4-5.4 (Figuras III.6a y b) que presenta una distribución bimodal (*inset* Figura III.6.b). En cuanto a la forma de las partículas, éstas presentan forma redondeada en todos los casos, aunque en la

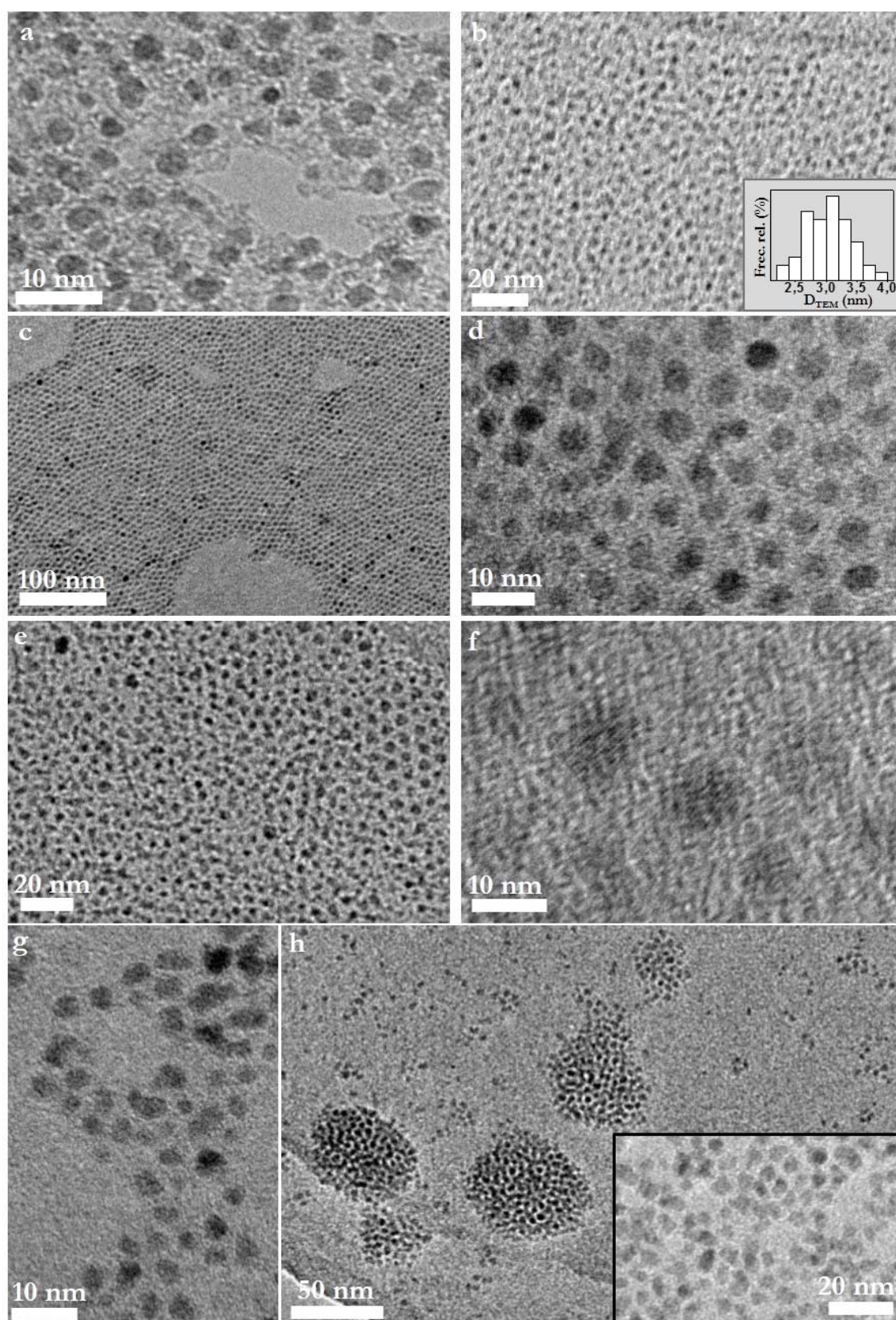


Figura III. 5. Imágenes TEM de las muestras de CoFe_2O_4 estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestras Co-AF24-3 (a y b), Co-AFS24-4.1 (c y d), Co-AB24-4.4 (e y f) y Co-AFS24-4.7 (g y h).

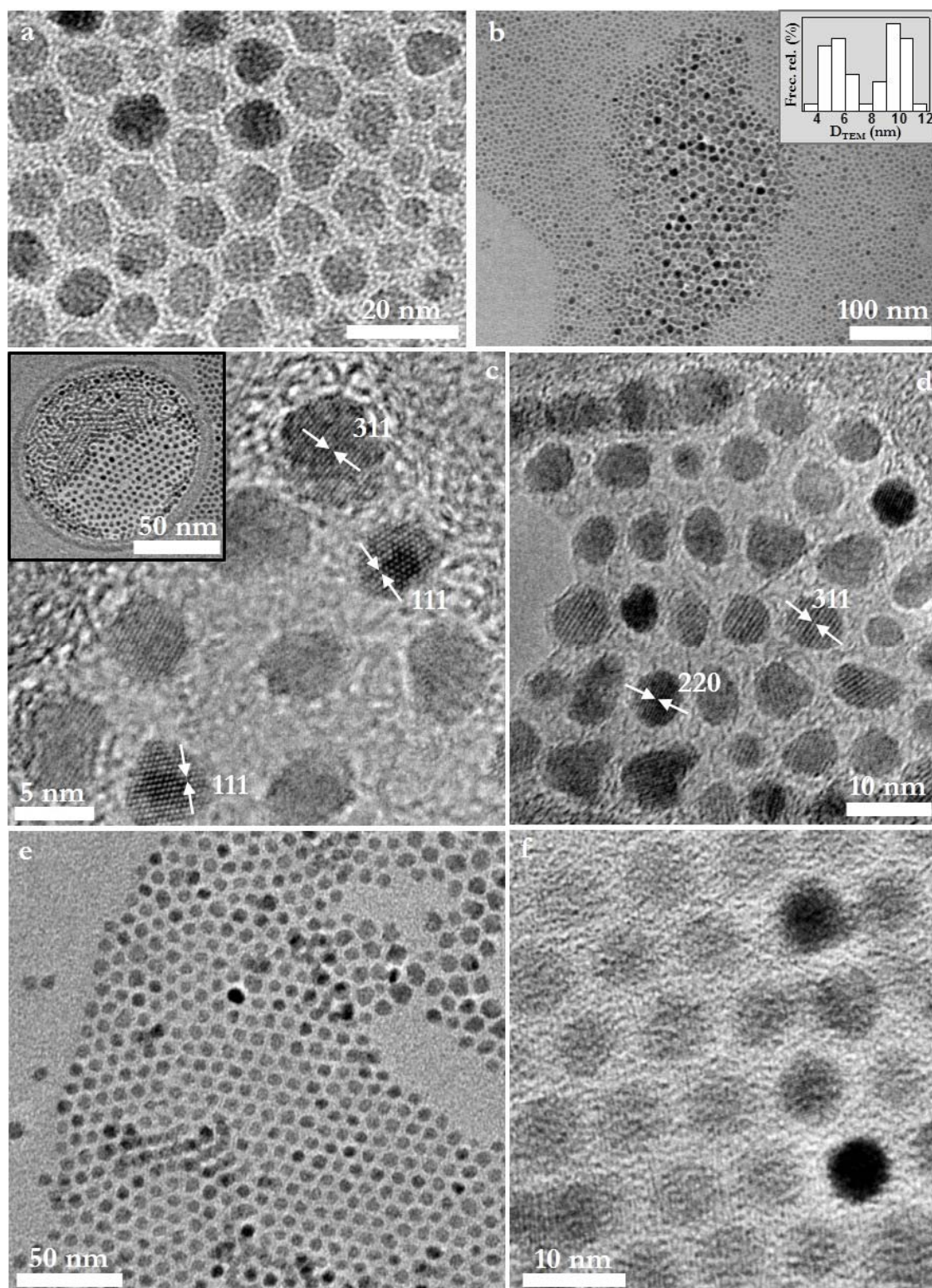


Figura III. 6. Imágenes TEM de las muestras de CoFe_2O_4 estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestras Co-AFS24-9.4-5.4 (a y b), Co-AF24-5.5 (c y d) y Co-AF24-6.5 (e y f).

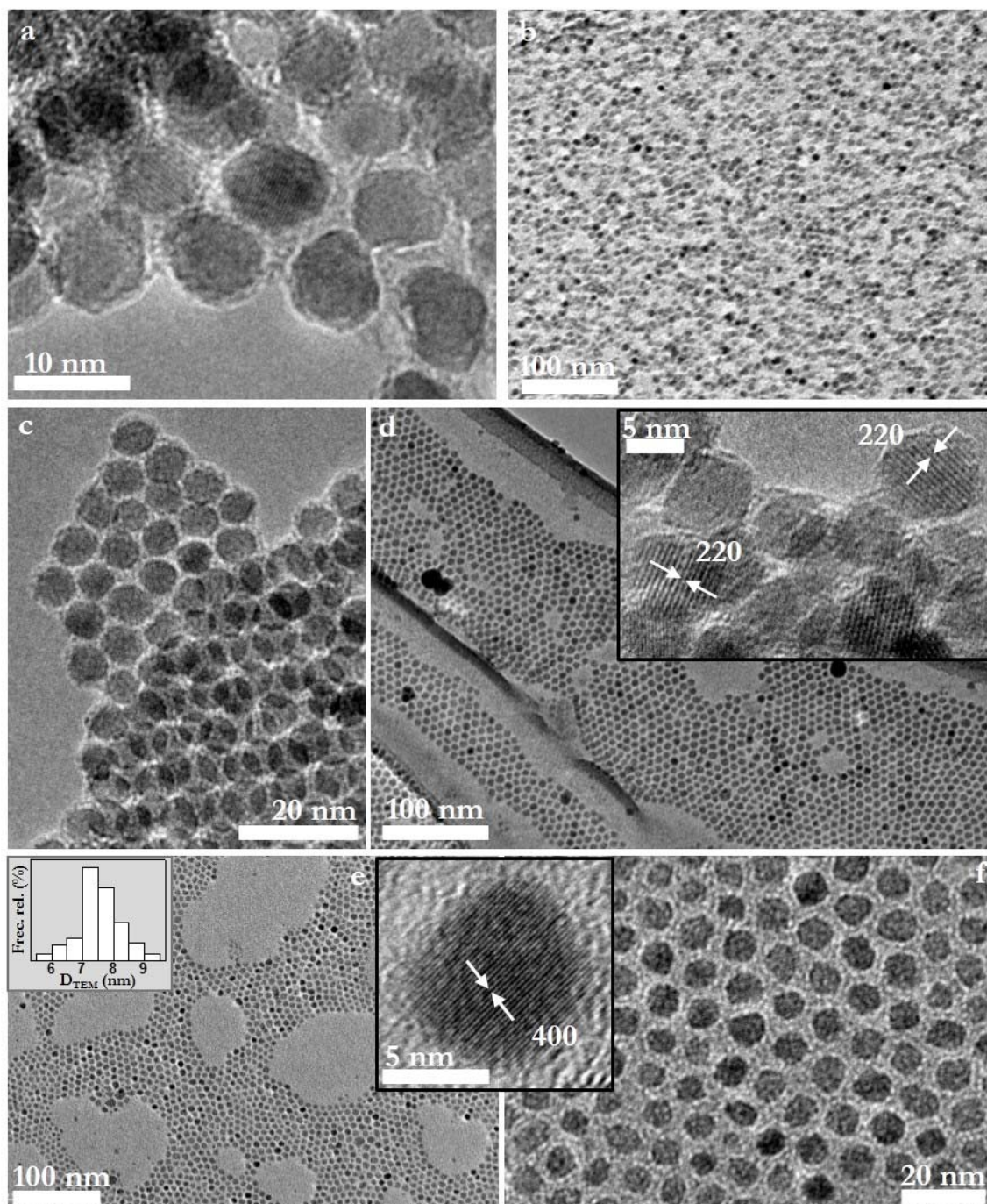


Figura III. 7. Imágenes TEM de las muestras de CoFe_2O_4 estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestras Co-AB09-6.6 (a y b), Co-AB19-6.8 (c y d) y Co-AB19-7.6 (e y f).

muestra Co-AFS24-5.5 (Figuras III.6cy d) se observa anisotropía de forma y en la muestra Co-CIB24-9.2 (Figuras III.8a-d) además se observan algunas partículas con forma poliédrica. También se puede observar que las partículas se disponen en un empaquetamiento 2D hexagonal y, en algunos casos, se observan nanopartículas formando ordenamientos 3D (Figura III.7c). En las imágenes a más altos aumentos (Figuras III.6c y d, *inset* Figuras III.7d y e, Figura III.8d) se puede apreciar el buen grado de cristalinidad de las nanopartículas indicándose mediante flechas espaciados interplanares que corresponden a la estructura tipo espinela.

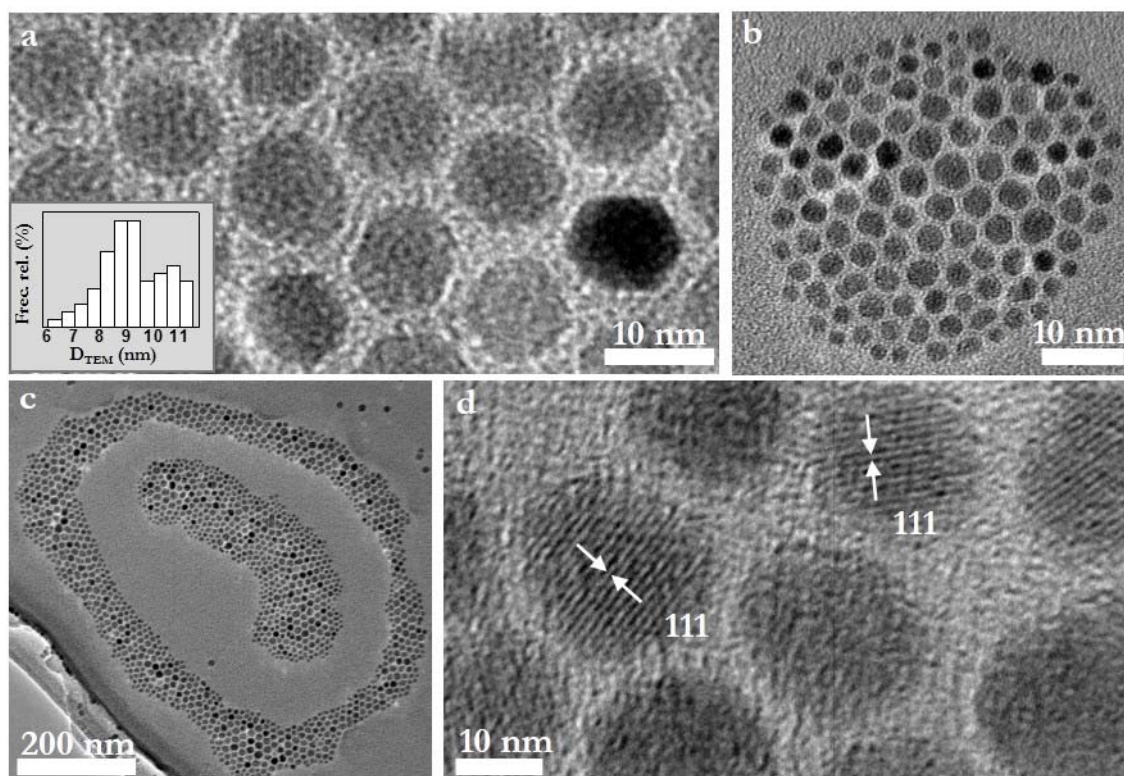


Figura III. 8. Imágenes TEM de las muestras de CoFe_2O_4 estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestra Co-ClB24-9.2 (a-d).

En las Figuras III. 9 y 10 se recogen imágenes TEM correspondientes a las nanopartículas de composición NiFe_2O_4 . La muestra Ni-AF24-7.9-2.3 (Figuras III.9a y b) presenta una distribución bimodal de tamaños (*inset* Figura III.9.a) con partículas de forma relativamente irregular. El resto de muestras están formadas por nanopartículas con forma redondeada y distribuciones de tamaño bastante estrechas (*inset* Figuras III.10.d y III.10.c y f). De la comparación de las muestras Ni-AB19-8a (Figuras III.9c y d) y Ni-AB19-8b (Figuras III.9e y f), se deduce que la distribución de tamaños es más ancha en la muestra Ni-AB19-8b y ambas las partículas son relativamente heterogéneas en forma. En la muestra Ni-ClB24-15.3, aunque la dispersión de tamaños es baja (*inset* Figura III.10f), la mayoría de las partículas tiene forma poliédrica. En esta muestra, se puede observar también que las nanopartículas están dispuestas en un ordenamiento 3D (Figuras III.10 e y f) que corresponde a la proyección a lo largo de una dirección muy próxima al eje de zona [111] de un empaquetamiento cúbico compacto de partículas. En las imágenes de más altos aumentos (Figura III.9e y Figuras III.10a y e) se han indicado mediante flechas espaciados interplanares que se asignan a la estructura espinela.

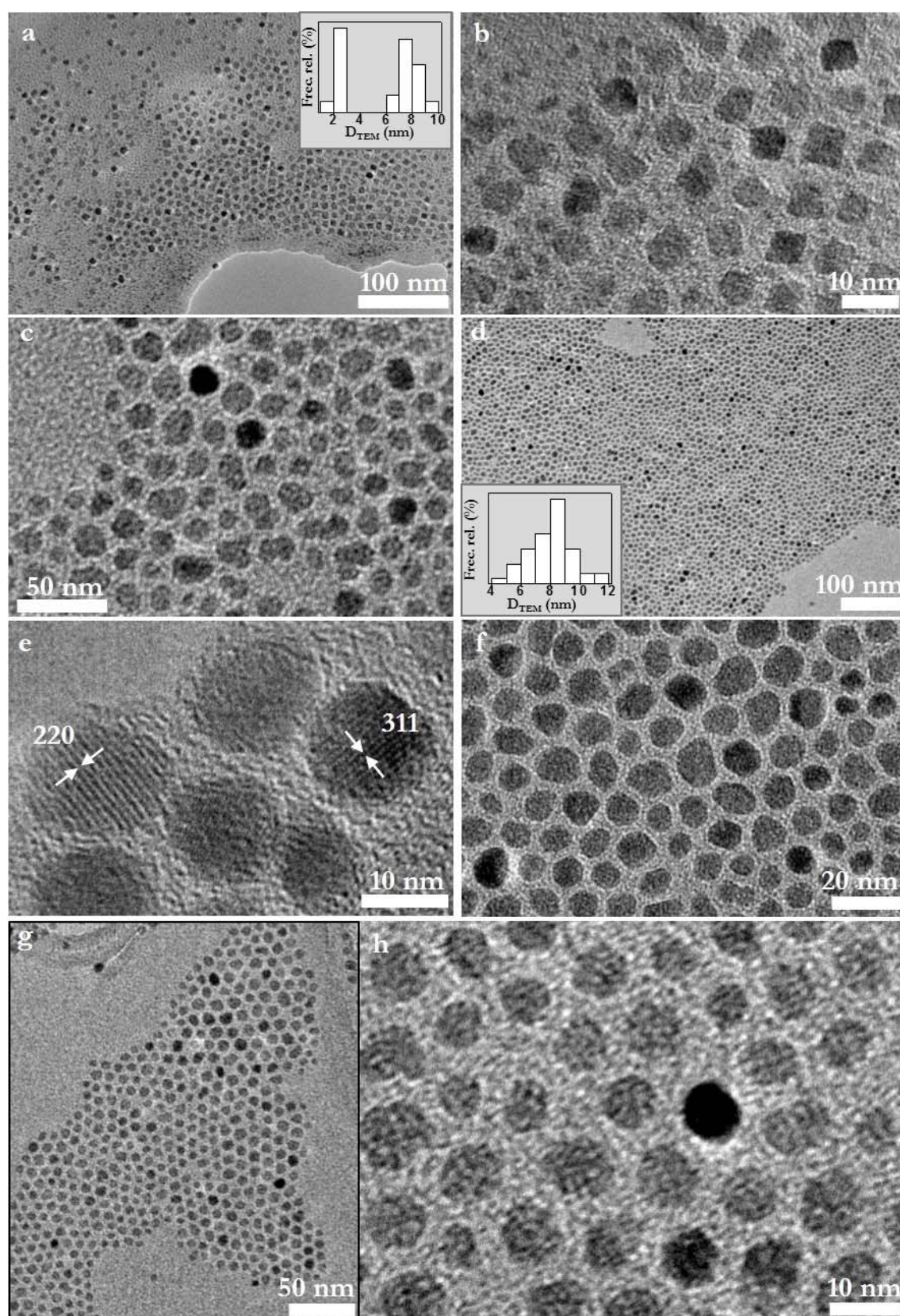


Figura III. 9. Imágenes TEM de las muestras de NiFe_2O_4 estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestras Ni-AF24-7.9-2.3 (a y b), Ni-AB19-8a (c y d), Ni-AB19-8b (e y f) y Ni-CIB24-8.2 (g y h).

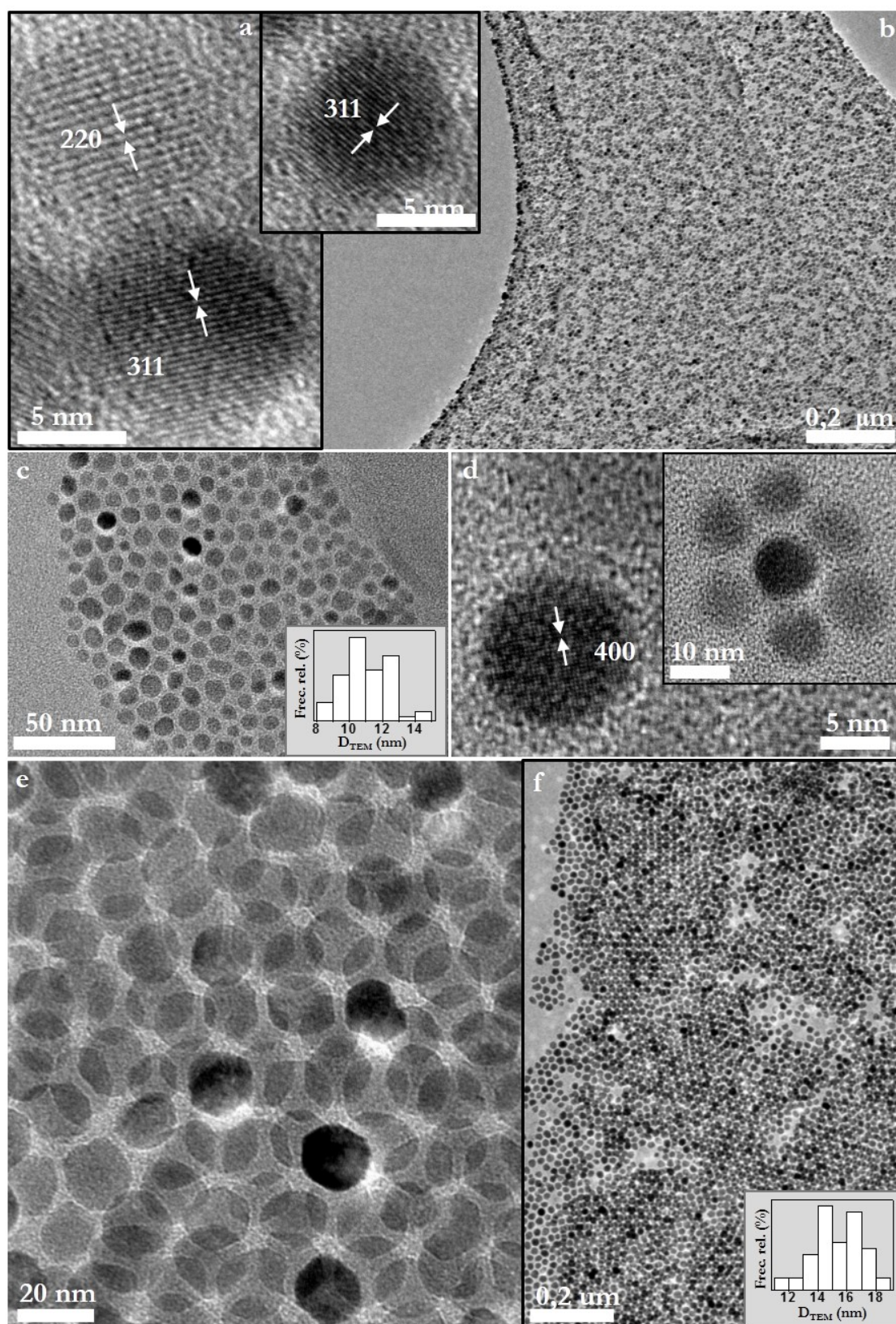


Figura III. 10. Imágenes TEM de las muestras de NiFe_2O_4 estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestras Ni-AB19-8.6 (a y b), Ni-ClB24-11 (c y d) y Ni-ClB24-15.3 (e y f).

En las Figuras III.11-15 se recogen imágenes TEM correspondientes a las nanopartículas de composición ZnFe_2O_4 . En todas las muestras la distribución de tamaños es estrecha (*inset* Figuras III.11a, III.12a, III.13a y III.15a), excepto en la muestra Zn-AF24-3.6 (Figuras III.11c y d), en la que el coeficiente de dispersión es mayor (ver Tabla III.1), lo que indica una distribución de tamaños más ancha en esta muestra. En cuanto a la forma, todas las partículas presentan morfología redondeada aunque las muestras Zn-AF24-3 (Figura III.11b) y Zn-AF24-3.8 (Figura III.11e) son bastante irregulares. En la muestra de mayor tamaño de

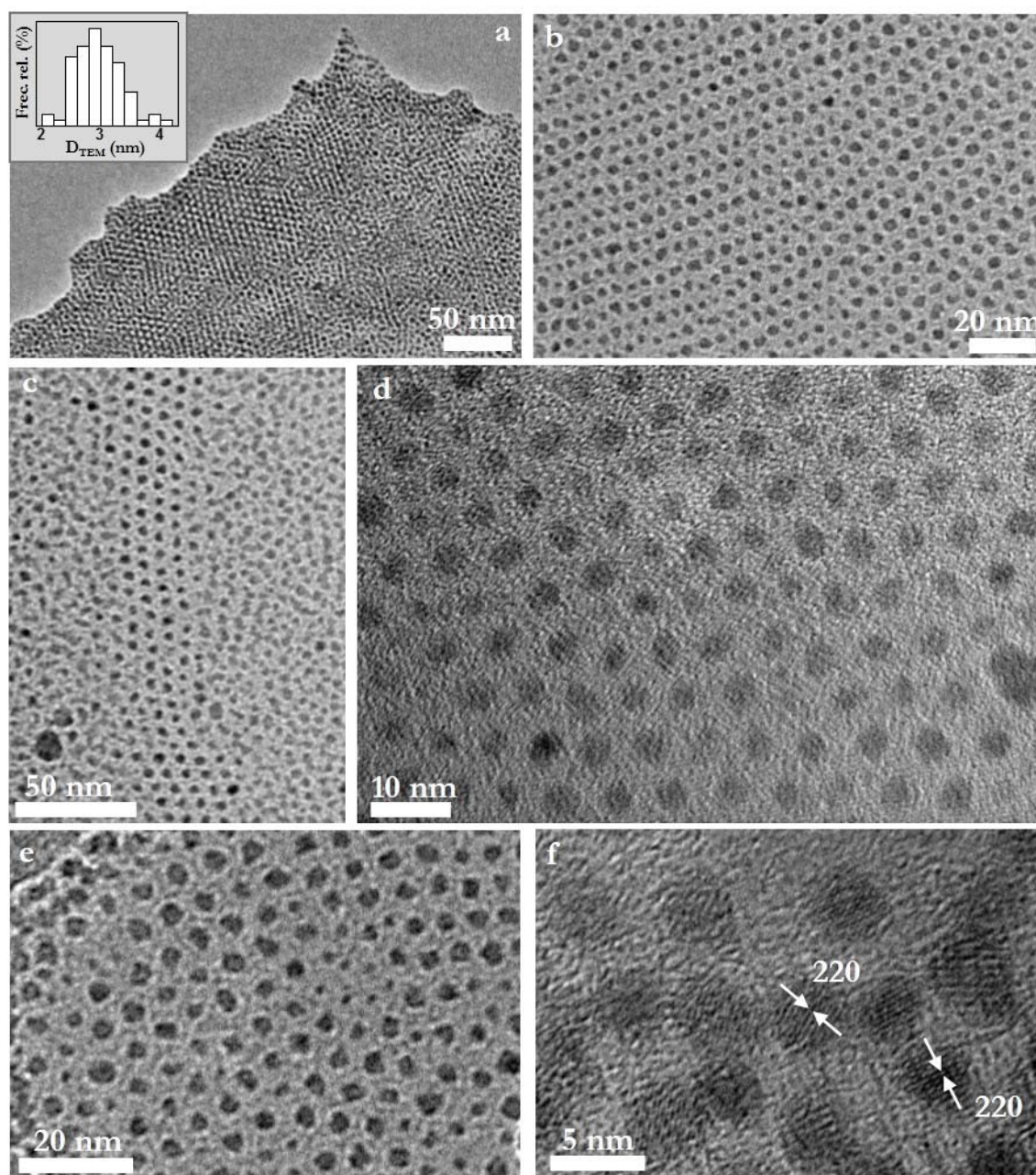


Figura III. 11. Imágenes TEM de las muestras de ZnFe_2O_4 estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestras Zn-AF24-3 (a y b), Zn-AF24-3.6 (c y d) y Zn-AF24-3.8 (e y f).

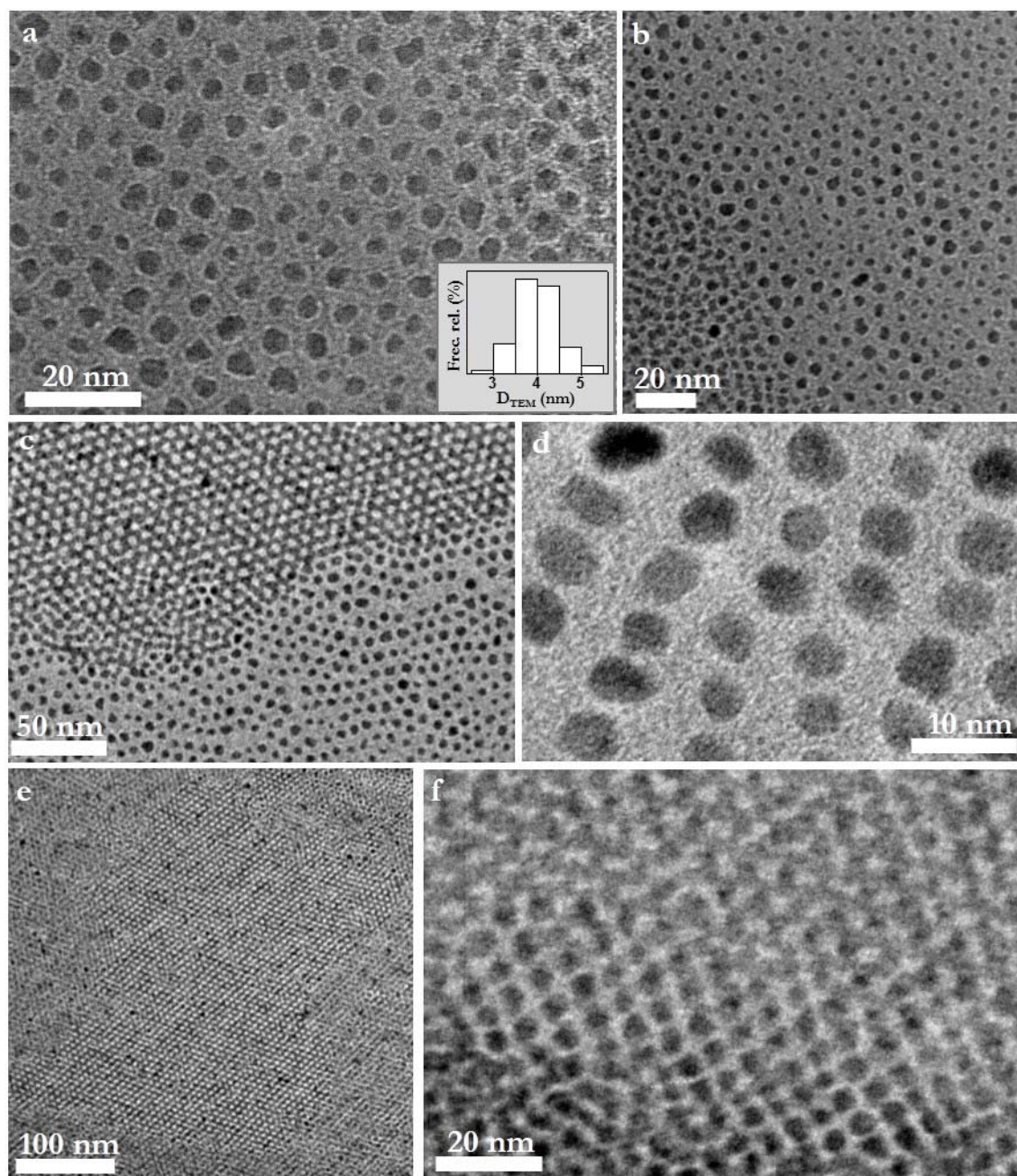


Figura III. 12. Imágenes TEM de las muestras de $ZnFe_2O_4$ estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestras Zn-AB24-4 (a y b), Zn-AFS24-4.4 (c y d) y Zn-AFS24-4.5 (e y f).

partícula, Zn-ClB24-9.4 (Figura III.15), algunas de ellas presentan formas poliédricas. Como en las anteriores composiciones, las partículas se ordenan formando monocapas con orden hexagonal (Figura III.11.a, Figura III.12.e, Figura III.13.a y d, Figuras III.14.a, e y f y Figura III.15.b). En las imágenes a más altos aumentos (Figura III. 11 f, Figura III.13 b y g, Figura III.14 d y Figura III.15 c y d) se han indicado mediante flechas espaciados interplanares que se indexan en el tipo estructural espinela.

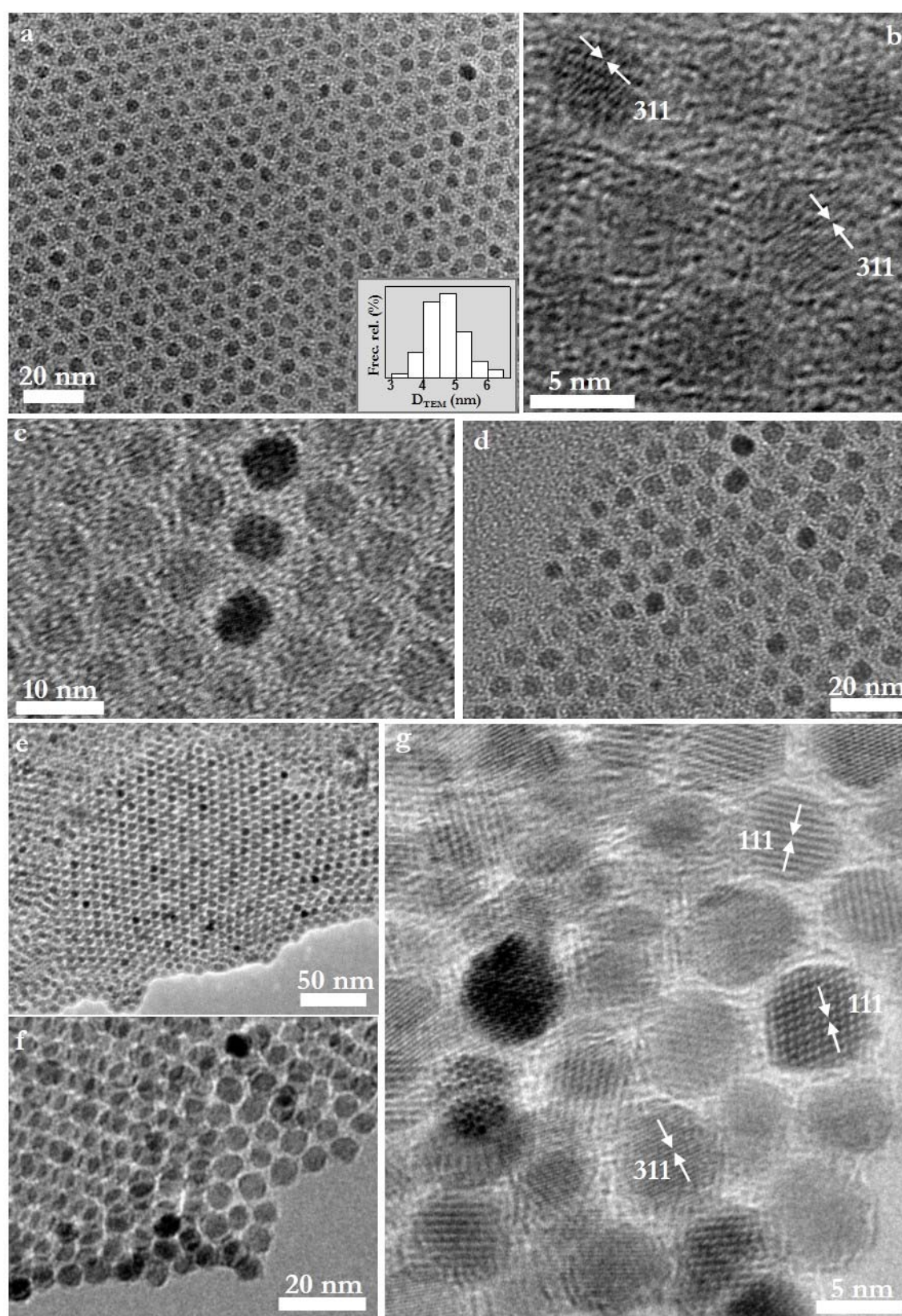


Figura III. 13. Imágenes TEM de las muestras de ZnFe_2O_4 estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestras Zn-AF24-4.7 (a y b), Zn-AF24-5.4 (c y d) y Zn-AB19-6 (e-g).

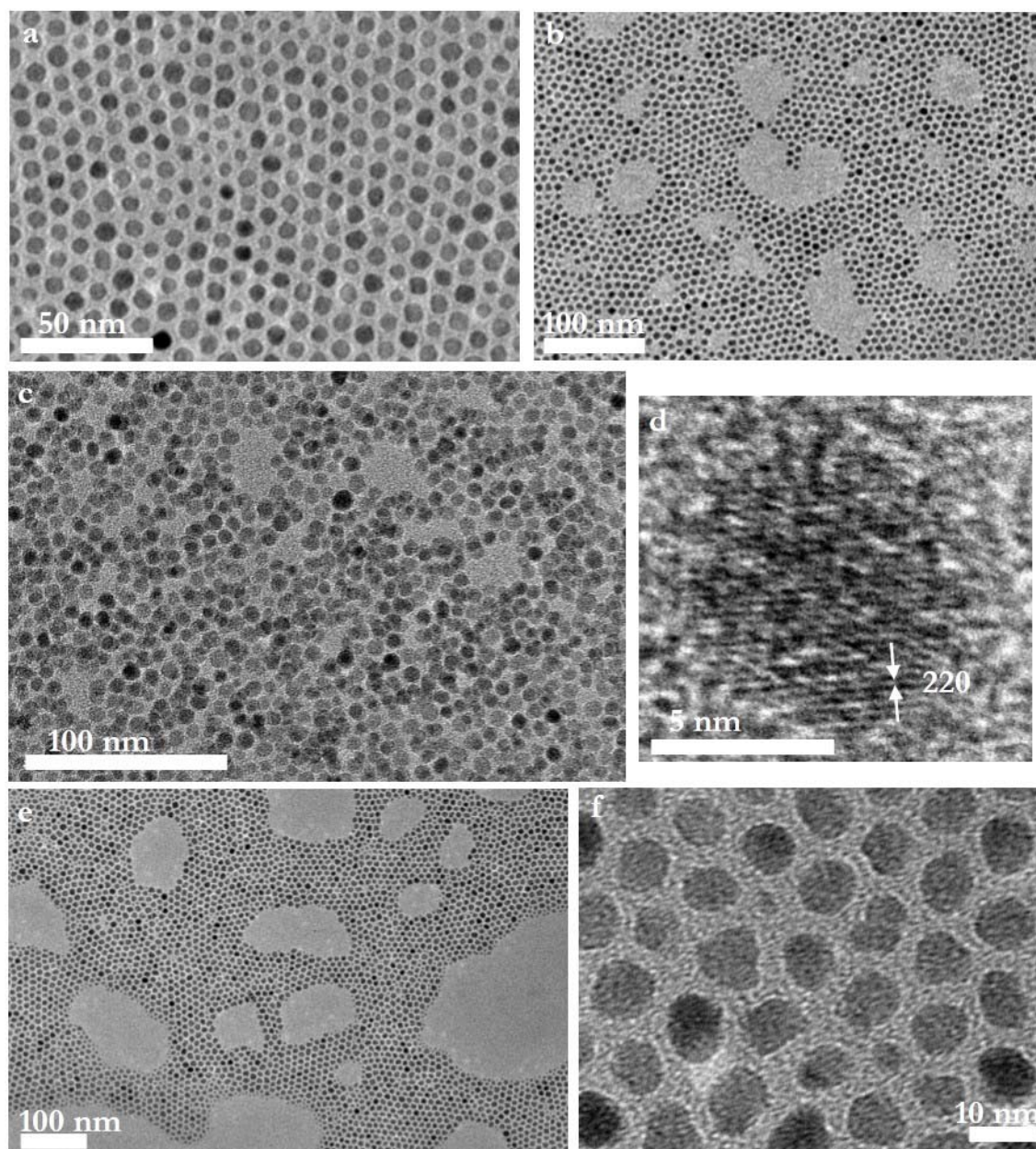


Figura III. 14. Imágenes TEM de las muestras de ZnFe_2O_4 estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestras Zn-AB19-6.7 (a y b), Zn-AB09-6.8 (c y d) y Zn-AFS24-8.3 (e y f).

Por otra parte, en todas las muestras las nanopartículas están separadas unas de otras una cierta distancia, que está relacionada con el impedimento estérico que ejerce el agente estabilizante empleado y que depende de su estructura molecular. En este caso, las especies carboxilato con la cadena hidrocarbonada hacia el exterior, de forma que las nanopartículas estarán separadas entre sí como mínimo una distancia que corresponderá con la longitud de la cadena de la molécula. La longitud de la cadena de la molécula de ácido oleico está comprendida entre 1.97 y 2.38 nm [6] [7] [8]. Las muestras que presentan distribuciones de tamaño más homogéneas, con partículas más regulares en forma y por tanto, con un ordenamiento mejor,

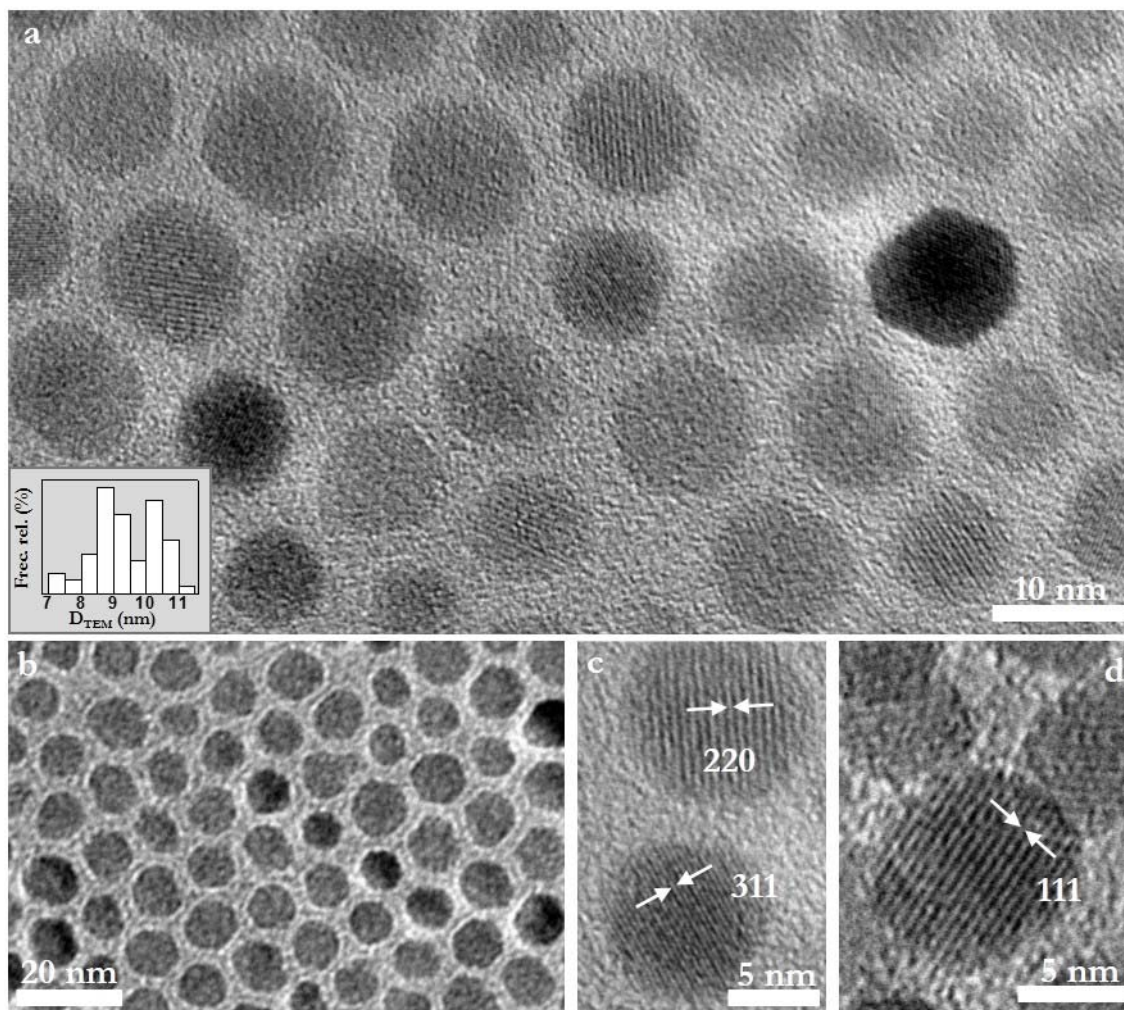


Figura III. 15. Imágenes TEM de las muestras de ZnFe₂O₄ estabilizadas con moléculas orgánicas. Muestra Zn-ClB24-9.4 (a-d).

son las que tienen distancias partícula-partícula (D_{p-p} , Tabla III.1) más próximas a lo que corresponde a la longitud de la cadena de ácido oleico. Sin embargo, la D_{p-p} se aleja de ese valor en las muestras en las que se observa cierta aglomeración (Fe-AF24-4.4 Figuras III.3 a y b, Co-AF24-3 Figuras III.5 a y b, Co-AFS24-4.7 Figuras III.5g y h), o en las partículas que presentan cierta dispersión en el tamaño y/o anisotropía de forma (Fe-ClB24-11.8 Figura III.4, Co-ClB24-9.2 Figura III.8, Ni-ClB24-15.3 Figura III.10 g y h y Zn-ClB24-9.4 Figura III.15). La formación de empaquetamientos ordenados, se puede relacionar con situaciones en las que la atracción de Van del Waals, que produce aglomeración, es compensada por el impedimento estérico de la envolvente orgánica [5]. Para que el ordenamiento sea regular es necesario que las partículas tengan la misma forma y el mismo tamaño a fin de que las fuerzas atractivas y repulsivas sean las mismas en cualquier dirección. Por tanto, el que se observe cierto grado de aglomeración en algunas muestras con distancias partícula-partícula menores que el tamaño más frecuente, que es próximo a la longitud de la cadena, o el que se observen D_{p-p} mayores que el valor más

frecuente y menores grados de orden, se puede deber a una cierta dispersión en la forma y/o tamaño de las partículas (ver Tabla III.1).

III.1.3. Influencia del método de síntesis en el tamaño de las nanopartículas

Los parámetros que se han variado en la síntesis de las diferentes muestras han sido, el tiempo, tanto en la etapa a 200°C como en la etapa a reflujo, la temperatura de reflujo empleando dos disolventes con temperaturas de ebullición distintas y los reactivos precursores de la ferrita así como su concentración (Tabla II.1). Por otra parte, se han preparado muestras empleando un método de crecimiento vía semilla (Tabla II.2).

Cuando se emplean acetilacetonatos como precursores de la ferrita, con difenil éter (P.E. 259°C) como disolvente y $[\text{Fe}^{3+}] = 0.08 \text{ mol/L}$, se observa que, en las muestras de composición CoFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 , se obtienen nanopartículas monodispersas con tamaños entre 3 y 6.5 nm para la ferrita de cobalto y entre 3 y 5.4 nm para la ferrita de zinc. Sin embargo, cuando se utiliza dibencil éter como disolvente, de más alto punto de ebullición, se obtienen partículas de mayor tamaño. Por ejemplo, en las muestras Co-AF24-3 y Co-AB24-4.4 o en las muestras Zn-AF24-3.6 y Zn-AB24-4 las condiciones de síntesis son idénticas, sólo cambia el disolvente empleado y, como se puede observar, cuando se emplea el disolvente de más alto punto de ebullición (dibencil éter, P.E. 298°C) el tamaño de partícula aumenta aunque ligeramente. En el caso de las muestras de composición FeFe_2O_4 preparadas en estas condiciones, se observa que la muestra Fe-AF24-4.4 está formada por nanopartículas de 4.4 nm y en la muestra Fe-AF24-6.3-2.4 la distribución es bimodal. Ambas muestras se diferencian en el tiempo en las dos etapas de la síntesis. En las muestras de ferrita de níquel, también se obtienen nanopartículas con distribución de tamaño bimodal, excepto cuando se cambia el difenil éter por dibencil éter como disolvente. De las muestras de ferrita de níquel con distribución de tamaño bimodal sólo se ha incluido en la memoria la muestra Ni-AF24-7.9-2.3.

En lo que se refiere al tiempo de síntesis, mayor tiempo en la etapa a 200°C parece aumentar el tamaño, mientras que con largos periodos en la etapa a reflujo se obtienen partículas más pequeñas. Si comparamos la muestra Co-AF24-3 con las muestras Co-AF24-5.5 y Co-AF24-6.5, se observa que la muestra de menor tamaño es la que ha estado el menor tiempo a 200°C y el mayor tiempo a reflujo. Además, comparando las muestras Co-AF24-5.5 y Co-AF24-6.5 que han estado el mismo tiempo en la etapa a 200°C (60 min), se observa que la diferencia de tamaño es de solo 1 nm y el tiempo a reflujo ha sido de 5 min y 3 horas respectivamente. Esto también se observa comparando las muestras Co-AB24-6.8 y Co-AB24-7.6, en las que el tiempo en la primera etapa ha sido de 30 min en ambas y la muestra con tamaño mayor es la que ha estado

menos tiempo a reflujo. En las muestras de composición ZnFe_2O_4 , si comparamos las muestras Zn-AF24-3 y Zn-AF24-5.4 en las que el tiempo a reflujo ha sido el mismo (60 min), se observa que la de menor tamaño es la que ha estado menos tiempo en la etapa a 200°C. Por otra parte, comparando Zn-AF24-3 y Zn-AF24-4.7 en las que el tiempo en la etapa a 200°C ha sido el mismo (2 horas), se observa que las partículas son mayores en la muestra que ha estado menos tiempo a reflujo. Esto también lo podemos observar al comparar las muestras Zn-AB24-6.7 y Zn-AB24-6. Independientemente de la composición, las partículas más pequeñas se han obtenido con tiempos prolongados en la etapa a reflujo (ver Tabla II.1).

En cuanto a la concentración de precursores, en muestras preparadas con el mismo disolvente, una disminución de la concentración de precursor da lugar a partículas de mayor tamaño. Si se comparan las muestras Zn-AB24-4 y Zn-AB19-6, y las muestras Co-AB24-4.4 y Co-AB19-6.8, el aumento de tamaño de 4 a 6 nm en las muestras de composición ZnFe_2O_4 y de 4.4 a 6.8 nm en las de CoFe_2O_4 , se puede atribuir a la disminución en la concentración de precursores, ya que en las cuatro muestras los periodos a reflujo han sido largos y la tendencia general que se ha observado es que largos tiempos a reflujo tienden a disminuir el tamaño de las partículas. El efecto del aumento del tamaño al disminuir la concentración de precursor, se puede entender como consecuencia de que al disminuir la concentración la sobresaturación se alcanza más lentamente y se forma un menor número de núcleos. Como la nucleación no supone un empobrecimiento grande de precursores, estos núcleos pueden alcanzar tamaños mayores [9].

Cuando se sustituye el precursor del catión divalente $\text{M}(\text{acac})_2$ por los correspondientes cloruros, se obtienen nanopartículas con tamaños mayores independientemente de la composición. Por ejemplo, en las muestras Fe-CIB24-11.8, Co-CIB24-9.2 y Zn-CIB24-9.4 el tamaño de partícula es bastante mayor que en las muestras preparadas utilizando acetilacetatos, para periodos de tiempo cortos tanto en la etapa a 200°C como en la etapa a reflujo. En la ferrita de níquel, si se compara las muestras Ni-AB19-8a con Ni-CIB24-15.3 y Ni-AB19-8.6 con Ni-CIB24-11 en las que los tiempos en la etapa a reflujo son los mismos, las muestras que se han preparado utilizando los cloruros del catión divalente, presentan mayor tamaño de partícula.

Aunque los mecanismos que actúan en este tipo de síntesis no están del todo claros, es generalmente aceptado que la formación de las nanopartículas implica una primera etapa de nucleación seguida de una etapa de crecimiento. Según el modelo clásico propuesto por LaMer y Dinegar [10], en una reacción de precipitación homogénea, la nucleación sucede cuando la disolución alcanza un grado de sobresaturación en las especies precursoras mayor que la

concentración umbral para la formación de núcleos. Posteriormente, los núcleos crecen por difusión de solutos desde la disolución hacia la superficie de la partícula hasta alcanzar el tamaño final. La obtención de nanopartículas con distribuciones de tamaño estrechas y forma homogénea (monodispersas) se consigue mediante la separación de las etapas de nucleación y crecimiento [11],[12] en función de las condiciones.

En principio, en este método de síntesis cuando se emplean los acetilacetonatos de Fe^{3+} y M^{2+} como precursores, estos descomponen para formar especies Fe^{3+} -oleato y probablemente especies M^{2+} -oleato [13]. Estas especies intermedias pueden ser oxo-clusters formados por cationes metálicos coordinados con los grupos oleato que descomponen en el rango de temperaturas entre 200-240°C [14]. La disociación de los grupos oleato coordinado a los cationes promueve la reacción de las especies intermedias [15] y la nucleación de la ferrita.

En el caso de las ferritas de Co y Zn, las temperaturas de descomposición de los acetilacetonatos son $T_{\text{Fe}(\text{acac})_3} \sim 100^\circ\text{C}$, $T_{\text{Co}(\text{acac})_2} \sim 170^\circ\text{C}$ y $T_{\text{Zn}(\text{acac})_2} \sim 136^\circ\text{C}$ [16], por lo que durante la síntesis, en primer lugar descompondrá $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y a una temperatura más alta $\text{M}(\text{acac})_2$. La nucleación de la ferrita debe ocurrir en la etapa a 200°C, una vez que han descompuesto las especies intermedias y la disolución debe estar sobresaturada en las especies formadoras de la ferrita. La nucleación debe ser rápida, lo que da lugar a muchos núcleos de pequeño tamaño que empobrece la disolución en precursores. El crecimiento de estas nanopartículas, probablemente comienza en la etapa a 200°C y continúa durante la etapa a reflujo, pero el crecimiento debe estar limitado por la baja concentración de precursores en la disolución [5]. Según el modelo de Lamer, en estas condiciones los procesos de nucleación y crecimiento ocurren por separado y las partículas que se obtienen son monodispersas [17]. Este mecanismo puede justificar que las partículas de ferrita de Co y Zn sean monodispersas (ver por ejemplo, Figuras III.5b, 5c y 6f, o Figuras III.11a, 11d y 13a), y que las partículas no sean mayores de 6.5 nm en la ferrita de cobalto y 5.4 nm en la ferrita de zinc independientemente del tiempo en cada etapa. En los periodos prolongados en la etapa a reflujo, puede ocurrir la disolución parcial de las nanopartículas, lo que justificaría que las muestras sometidas a tiempos muy largos a reflujo sean las más pequeñas [12],[18], [19][20]. Cuando se emplea el disolvente de más alto punto de ebullición (dibencil éter), las partículas son ligeramente mayores. En general, el crecimiento de las partículas cristalinas ocurre mediante la difusión de especies procedentes de la disolución en la superficie de las partículas [21]. Probablemente, cuando se emplea dibencil éter como disolvente, una mayor temperatura de reflujo favorece la difusión superficial y un mayor tamaño (comparar las muestras Co-AF24-3 y Co-AB24-4.4 o Zn-AF24-3.6 y Zn-AB24-4). En este sentido, Sun *et al.*, obtuvieron nanopartículas de FeFe_2O_4 y CoFe_2O_4

de 4 y 3 nm respectivamente utilizando difenil éter como disolvente, mientras que al utilizar dibencil éter los tamaños de partícula eran de 6 y 10 nm. [22].

En la síntesis de FeFe_2O_4 a partir de acetilacetonato de Fe(III) , una vez que el precursor descompone y ocurre la reducción parcial de Fe(III) a Fe(II) mediante HDD, se forma una especie intermedia de Fe(II) que no descompone hasta la temperatura de reflujo, según se ha propuesto en la bibliografía [23],[24]. Von Hoene *et al.* [13] describen el seguimiento de la reacción de descomposición de las especies intermedias mediante espectrometría de masas, observando el comienzo de la nucleación a 250°C . De estos resultados se puede deducir que la formación de núcleos de FeFe_2O_4 debe ocurrir durante la etapa a reflujo. Cuando la disolución se mantiene largos tiempos en la etapa a 200°C , probablemente la especie intermedia puede ir descomponiendo lentamente, de forma que a la temperatura de reflujo los procesos de nucleación y crecimiento pueden estar solapados. Esto puede justificar que en la muestra Fe-AF24-6.3-2.4 la distribución de tamaños sea bimodal. Cuando se elimina la etapa a 200°C y se calienta directamente a reflujo (muestra Fe-AF24-4.4), la sobresaturación de la disolución en Fe^{3+} y Fe^{2+} se debe alcanzar de forma rápida en los primeros minutos a la temperatura de reflujo y la nucleación debe ser también rápida, lo que produce partículas monodispersas. En la bibliografía, se ha citado la obtención de nanopartículas de FeFe_2O_4 monodispersas utilizando la etapa a 200°C en el procedimiento de síntesis, pero en estos casos, el tiempo a esa temperatura no es superior a 30 min [25], mientras que en la muestra Fe-AF24-6.3-2.4 el tiempo en esa etapa fue de 2 horas. Probablemente, el factor más importante es el tiempo en el que está la disolución a temperaturas a las que pueden empezar a descomponer las especies intermedias. Si este tiempo es largo, estas especies pueden descomponer lentamente y la nucleación no sería un único proceso. En este sentido, se ha indicado la necesidad de controlar estrictamente la velocidad de calentamiento para obtener partículas con distribuciones de tamaño estrechas [26].

En el caso de las muestras de composición NiFe_2O_4 preparadas utilizando acetilacetonato de Ni (II) como precursor del catión divalente ($T_{\text{Ni(acac)}_2} \sim 230^\circ\text{C}$), la temperatura de descomposición del precursor es mayor que 200°C y muy próxima a la temperatura de ebullición de este disolvente, por lo que se debe utilizar un disolvente con punto de ebullición más alto que el difenil éter y la etapa a 200°C no es necesaria [27]. Cuando se emplea difenil éter, no se alcanza el grado de sobresaturación suficientemente rápido y la nucleación se debe producir progresivamente al aumentar la temperatura, esto es, el proceso de nucleación continuará a la temperatura de ebullición del disolvente. Por lo tanto, las etapas de nucleación y crecimiento no están suficientemente separadas, lo que puede dar lugar a la obtención de nanopartículas polidispersas o con distribuciones de tamaño bimodales [28]. Sin embargo, cuando se utiliza

dibencil éter, la temperatura de reflujo es suficiente como para que el precursor $\text{Ni}(\text{acac})_2$ descomponga y la nucleación sea rápida, dando lugar a nanopartículas monodispersas.

Por otra parte, para todas las composiciones, la sustitución de $\text{M}(\text{acac})_2$ por el correspondiente cloruro divalente, da lugar a partículas de mayor tamaño y esto puede deberse, probablemente, a que como los cloruros son solubles en el medio de reacción, cuando $\text{Fe}(\text{acac})_3$ descompone el catión divalente puede incorporarse de forma inmediata dando lugar a la nucleación [29], [30]. En este caso, la nucleación debe ser más lenta que cuando se emplean acetilacetonatos del catión divalente, ya que la nucleación debe ocurrir a temperatura más baja. El efecto de una temperatura más baja es semejante al de una disminución en la concentración de precursores, esto es, una nucleación más lenta formándose un menor número de núcleos que pueden crecer para alcanzar mayores tamaños.

Además, se ha empleado el método vía semilla cuyo objetivo es la obtención de partículas con tamaños mayores. Con este procedimiento, se consigue separar las etapas de nucleación y crecimiento, evitándose así además, la obtención de nanopartículas polidispersas [10]. Sin embargo, en nuestro caso, con el empleo del método vía semilla se han obtenido partículas con tamaños entre 4,1 y 6 nm, similares a los que se obtienen en la síntesis en una sólo paso. Tan sólo en las muestras Co-AFS24-9.4-5.4 y Zn-AFS24-8.3 se han obtenido nanopartículas con tamaño superior a 6 nm aunque en el caso de la ferrita de cobalto la distribución de tamaños es bimodal, lo que indica que se ha producido una nueva nucleación en la segunda etapa. Estas dos muestras, a diferencia de las demás, se prepararon utilizando semillas previamente preparadas y aisladas (ver Tabla II.2) y los tiempos empleados en la etapa II de la síntesis han sido más largos. Esto sugiere que en las muestras en las que no se han obtenido partículas de mayor tamaño, el tiempo no ha sido el suficiente para la difusión superficial en la etapa de crecimiento.

III.1.4. Caracterización mediante Espectroscopía en el Infrarrojo

En las Figuras III. 16 y 17 se muestran los espectros de infrarrojo para las distintas muestras junto con el espectro de la molécula de ácido oleico. En la Figura III. 16 se han comparado los espectros de infrarrojo de la molécula de ácido oleico libre (b) y el espectro de una muestra de ferrita de zinc estabilizada (Zn-AB24-4 (a)). La asignación de bandas de esta muestra, se puede hacer extensible a todas las demás muestras en las que no se indica la asignación de bandas por claridad. La molécula de ácido oleico presenta bandas características de un ácido carboxílico de cadena larga. Así, las bandas que se observan entre 2800 y 3000 cm^{-1} corresponden a la tensión simétrica (ν_s) y antisimétrica (ν_{as}) respectivamente de la cadena hidrocarbonada. La banda que

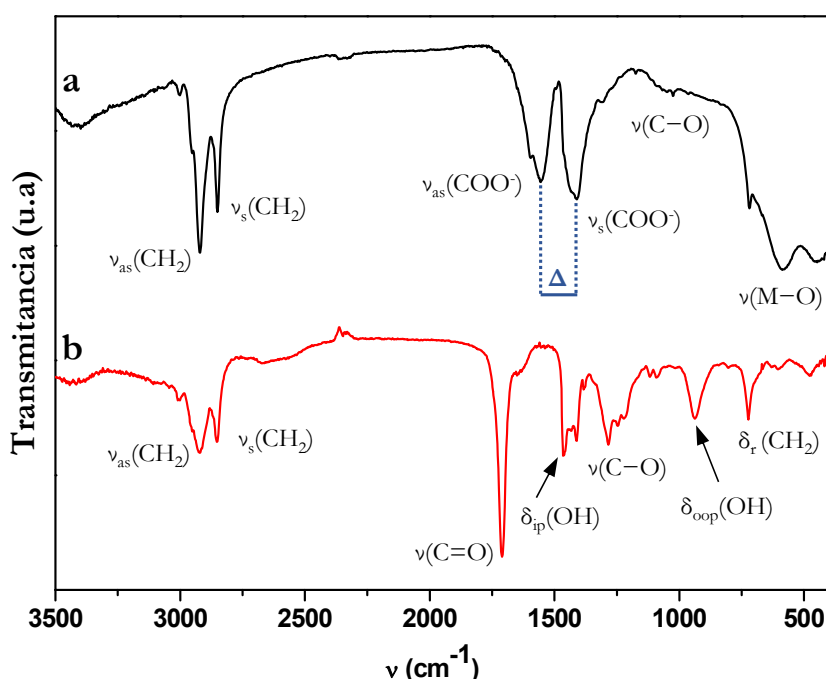


Figura III. 16. Espectro de infrarrojo de la muestra Zn-AB24-4 (a) y de la molécula de ácido oleico libre (b).

aparece en torno a 1700 cm^{-1} corresponde a la tensión del doble enlace C=O del grupo carbonilo y la que aparece en torno a 1200 cm^{-1} corresponde a la tensión del enlace sencillo C-O del grupo carbonilo. Además, se observan bandas en torno a 1400 y 930 cm^{-1} que corresponden a las flexiones del grupo O-H del ácido en el plano (δ_{ip}) y fuera del plano (δ_{oop}) respectivamente, y una banda en torno a 720 cm^{-1} que corresponde a la flexión *rocking* de los grupos CH_2 de la cadena. Cuando el ácido oleico se coordina a la superficie de la nanopartículas lo hace como oleato, de manera que las bandas características del ácido carboxílico desaparecen y en su lugar deben aparecer las bandas correspondientes al grupo funcional carboxilato. En este sentido, se puede observar que en el espectro de la muestra de ferrita de zinc estabilizada, no aparece la

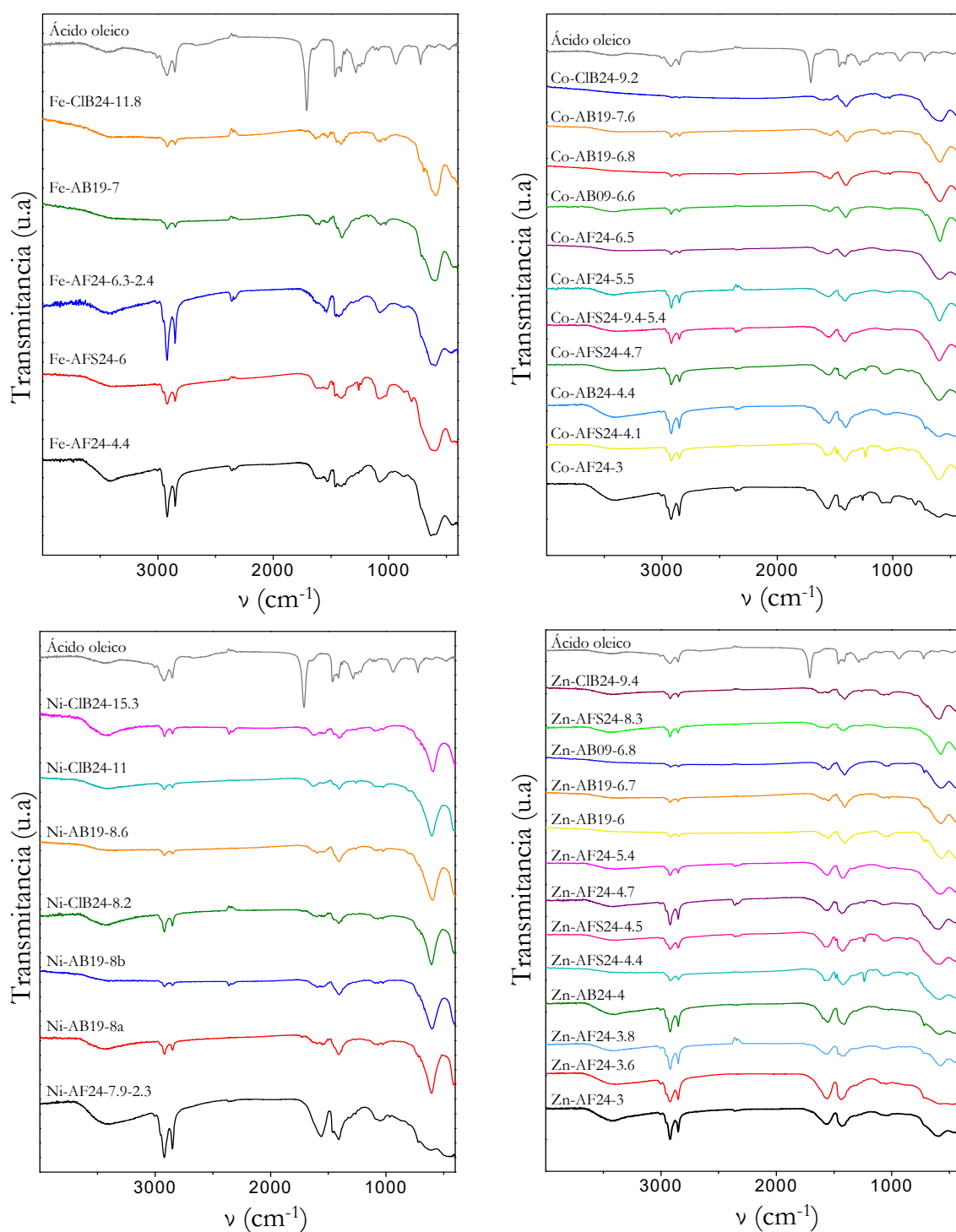


Figura III. 17 Espectro de infrarrojo de las muestras de ferrita estabilizadas con moléculas orgánicas.

banda a 1700 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo, lo que indica que no hay moléculas de ácido oleico libre. Además, aparecen bandas entre 1400 y 1600 cm^{-1} que son características de la tensión simétrica (ν_s) y antisimétrica (ν_{as}) del grupo carboxilato (COO^-), y la banda que aparece en torno a 1000 cm^{-1} corresponde a la

Tabla. III. 4. Parámetros de las medidas de ATG e IR.

MUESTRA	D _{p-p} nm	% fer.	% w	Δ cm ⁻¹	N/part.	N/nm ²
Fe-AF24-4.4	1.48	62.78	37.22	117	295	5
Fe-AFS24-6	2.19	75.69	24.31	121	406	4
Fe-AF24-6.3-2.4	-	51.2	48.8	89	-	-
Fe-AB19-7	1.96	80.56	19.44	133	484	3
Fe-CIB24-11.8	2.50	79.15	20.85	117	2530	6
Co-AF24-3	1.33	48.47	51.53	147	170	6
Co-AFS24-4.1	2.27	68.25	31.75	139	189	4
Co-AB24-4.4	2.20	58.14	41.86	148	362	6
Co-AFS24-4.7	1.73	66.06	33.94	147	315	5
Co-AFS24-9.4-5.4	-	73.6	26.4	142	-	-
Co-AF24-5.5	2.40	56.4	43.6	140	759	8
Co-AF24-6.5	2.19	84.5	15.5	142	297	2-3
Co-AB09-6.6	1.93	82.97	17.03	144	348	3
Co-AB19-6.8	2.48	79.93	20.07	139	466	3
Co-AB19-7.6	2.37	79.41	20.59	143	672	4
Co-CIB24-9.2	2.57	83.86	16.14	144	885	3
Ni-AF24-7.9-2.3	-	45.08	54.92	152	-	-
Ni-AB19-8a	2.27	72.35	27.65	138	1175	6
Ni-AB19-8b	1.98	85.86	14.14	142	506	2-3
Ni-CIB24-8.2	2.44	79.84	20.16	139	836	4
Ni-AB19-8.6	2.16	87.6	12.4	187	541	2-3
Ni-CIB24-11	2.08	85.55	14.45	142	1350	4
Ni-CIB24-15.3	2.60	83.82	16.18	123	4152	6
Zn-AF24-3	2.03	43.95	56.05	127	205	7
Zn-AF24-3.6	2.16	48.14	51.86	123	299	7
Zn-AF24-3.8	2.07	51.5	48.5	137	307	7
Zn-AB24-4	2.12	58	42	144	276	5
Zn-AFS24-4.4	2.08	69.25	30.75	146	225	4
Zn-AFS24-4.5	1.84	66.68	33.32	139	271	4
Zn-AF24-4.7	2.40	59.72	40.28	123	417	6
Zn-AF24-5.4	2.02	71.97	28.03	135	365	4
Zn-AB19-6	1.92	74.21	25.79	144	447	4
Zn-AB19-6.7	2.46	79.09	20.91	144	473	3
Zn-AB09-6.8	1.91	82.52	17.48	144	396	2-3
Zn-AFS24-8.3	1.90	83.33	16.67	137	565	3
Zn-CIB24-9.4	2.52	75.99	24.01	144	1075	5

Dp-p: Distancia partícula-partícula, **% w:** porcentaje de ácido oleico y **% fer:** ferrita en las muestras determinada mediante ATG, **Δ :** separación en número de ondas entre las bandas del grupo (COO-), **N:** número de moléculas de oleico coordinadas.

tensión del enlace sencillo C-O del grupo carboxilato. En algunas muestras (Figura III.17) aparece una banda poco intensa en torno a 1600 cm^{-1} , que se suele solapar con la banda de tensión asimétrica del grupo carboxilato (ν_{as}), y que corresponde a la flexión de la molécula de agua debida cierta humedad que puedan contener las muestras. La presencia en todas las muestras de las bandas correspondientes al grupo carboxilato indican que las especies oleato están quimisorbidas en la superficie de las nanopartículas. El tipo de interacción del grupo carboxilato del oleato con los átomos metálicos de la superficie de las nanopartículas, se puede comparar a partir de la separación en número de ondas (Δ) entre las bandas ν_s (COO^-) y ν_{as} (COO^-). Así, si la separación es $\Delta \approx 200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ el grupo carboxilato es monodentado, si la diferencia es $\Delta \approx 140\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ se comporta como bidentado puente y si la diferencia es $\Delta < 110\text{ cm}^{-1}$ corresponde a una interacción quelante [31]. En la Tabla III.2 se recogen, para cada una de las muestras, los valores en cm^{-1} de la separación Δ entre las bandas de tensión simétrica y antisimétrica del grupo carboxilato. Los valores de Δ oscilan entre 89 y 133 cm^{-1} para las muestras de composición FeFe_2O_4 , entre 123 y 146 cm^{-1} para las muestras de composición ZnFe_2O_4 , entre 139 y 148 cm^{-1} para las muestras de composición CoFe_2O_4 y entre 123 y 187 cm^{-1} para las muestras de composición NiFe_2O_4 . Teniendo en cuenta los valores de Δ en la magnetita, en la muestra Fe-AF24-6.3-2.4 la interacción de los grupos carboxilato debe ser quelante, mientras que en las demás muestras también deben existir especies oleato que se comportan como bidentado puente. En el caso de las muestras de composición CoFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 , el valor de Δ es bastante similar en todas las muestras, sobre todo en las muestras de ferrita de Co. Esto refleja que, fundamentalmente, la interacción es de tipo bidentado puente, aunque es probable que existan grupos oleato que se comportan como quelato sobre todo en las muestras Zn-AF24-3, Zn-AF24-3.6 y Zn-AF24-4.7, que son las que presentan valores de Δ más bajos. En cuanto a las muestras de ferrita de níquel, los valores de separación de las bandas del grupo carboxilato son muy variables, aunque en la mayor parte de las muestras la interacción debe ser de tipo bidentado puente.

III.1.5. Análisis termogravimétrico

Mediante análisis termogravimétrico se ha obtenido el porcentaje en peso de ferrita (% fer) y de ácido oleico (% w) en las muestras. En la Figuras III. 18 a-d se muestran las curvas de ATG de las muestras para las diferentes composiciones junto con la curva de ATG del ácido oleico libre. En la Figuras III. 19 y III. 20 se muestran las derivadas de las curvas de ATG ($\partial(\%w)/\partial T$) del ácido oleico libre y de todas las muestras.

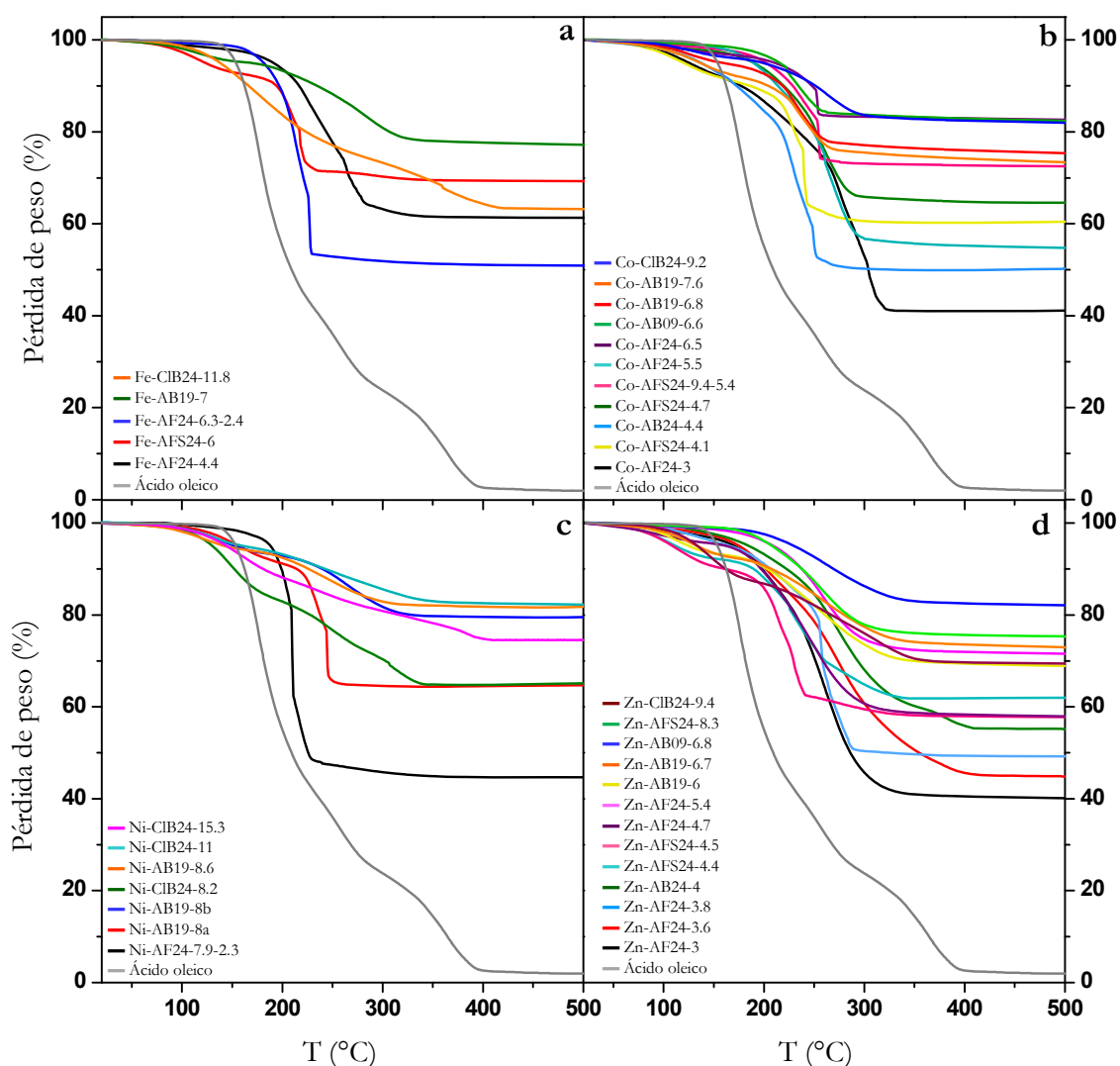


Figura III. 18. Curvas de análisis termogravimétrico de las muestras de composición, FeFe₂O₄ (a), CoFe₂O₄ (b), NiFe₂O₄ (c) y ZnFe₂O₄ (d).

Como se puede observar en la Figura III. 18, la descomposición térmica del ácido oleico se produce en el rango de temperaturas comprendido entre 150°C y 400°C, y tiene lugar en tres etapas (Figura III.19a). Esta descomposición es un proceso complejo, que puede ocurrir en diferentes etapas[32], [33]. Durante el tratamiento térmico el grupo ácido carboxílico se puede degradar relativamente rápido para formar CO₂. Además, la insaturación de la cadena es muy susceptible a oxidarse, de forma que la molécula de ácido oleico se puede ir rompiendo en diferentes especies que a su vez también descomponen. Por otra parte, el ácido oleico forma dímeros que pueden dar lugar a una descomposición más tardía [34].

Cuando la molécula de ácido oleico se encuentra quimisorbida en la superficie de las nanopartículas, la pérdida de masa se produce en el rango de temperaturas comprendido entre 190°C y 400°C. En la Tabla III. 2. se recogen, en tanto por ciento, los valores de pérdida de peso que corresponden a la pérdida de oleico (w) y el contenido en ferrita para las diferentes

muestras. De manera general para todas las composiciones, exceptuando las muestras con una distribución de tamaño bimodal, el contenido en ácido oleico es menor al aumentar el tamaño de partícula, debido a la disminución de la relación superficie/volumen, aunque algunas muestras no siguen esta tendencia. Por ejemplo, las muestras Co-AB24-4.4, Co-AF24-5.5 y Zn-AF24-4.7, tienen una pérdida de oleico mayor que la que correspondería para la formación de una monocapa completa [35].

A partir de las derivadas de la pérdida de peso en función de la temperatura (Figuras III. 19 y III.20), se puede comparar la fortaleza de la interacción entre los grupos oleato y la superficie de las nanopartículas en las diferentes muestras. Algunas de las muestras presentan una pérdida más o menos intensa por debajo de 180°C que se debe a la posible humedad presente en las mismas. De manera general, los grupos oleato quimisorbidos se eliminan a temperaturas superiores a 190°C, pero este proceso ocurre en una o varias etapas en función de la interacción con la superficie de las partículas. Si la variación de la pérdida de peso ocurre en una sola etapa, quiere decir que todas las moléculas que estabilizan la superficie lo hacen con la misma fortaleza, ya sea una interacción de tipo quelante o bidentado puente. Sin embargo, cuando en la derivada se observa más de un efecto, deben existir grupos oleato que se desprenden de la superficie en distintas etapas debido a que las especies oleato no están todas interaccionando con la misma fortaleza.

En las muestras de magnetita, en la curva derivada (Figura III.19a) se observa un mínimo estrecho a 210 y 220°C en las muestras Fe-AFS24-6 y Fe-AF24-6.3-2.4 respectivamente, y un mínimo ancho entre 220 y 280°C en la muestra Fe-AF24-4.4. En la muestra Fe-AB19-7 se observa también un mínimo ancho que se extiende hasta los 300°C aproximadamente, pero que parece estar solapado con otro efecto a temperatura más baja, en torno a 190-200°C. En el caso de la muestra Fe-CIB24-11.8, el mínimo es ancho y centrado a 180°C aproximadamente y presenta cierta asimetría a temperaturas más altas. Estos resultados parecen indicar que la eliminación de los grupos carboxilato ocurre en una sola etapa a temperaturas entre 200°C y 250°C en las muestras Fe-AFS24-6, F-AF24-6.3-2.4 y, probablemente, en la muestra Fe-AF24-4.4 aunque en este caso debe ser un proceso más lento que se extiende en un rango más amplio de temperaturas. Sin embargo, en las muestras Fe-AB19-7 y Fe-CIB24-11.8 parece que en la pérdida de peso están implicados dos procesos, el primero a temperaturas inferiores a 200°C y solapado con este, un segundo efecto que se extiende hasta los 300°C en la muestra Fe-AB19-7 y a 250°C, aproximadamente, en la muestra Fe-CIB24-11.8. Teniendo en cuenta los valores de Δ obtenidos de los espectros IR, los grupos carboxilato que se eliminan a temperaturas superiores a 200°C deben ser fundamentalmente ligandos quelato que son los

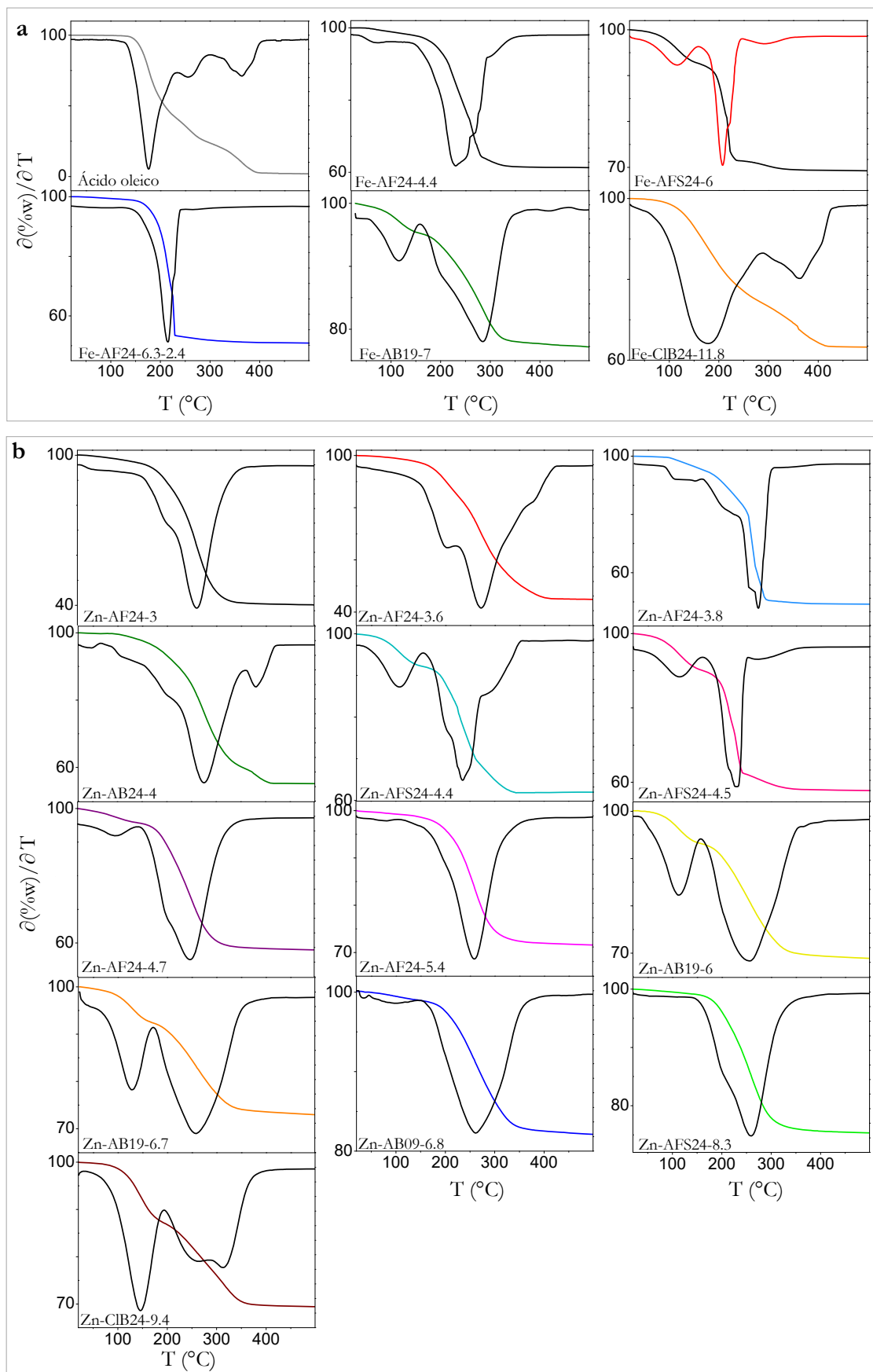


Figura III. 19. Derivadas de las curvas de ATG ($\partial(\%w)/\partial T$) de las muestras de composición FeFe_2O_4 (a) y ZnFe_2O_4 (b).

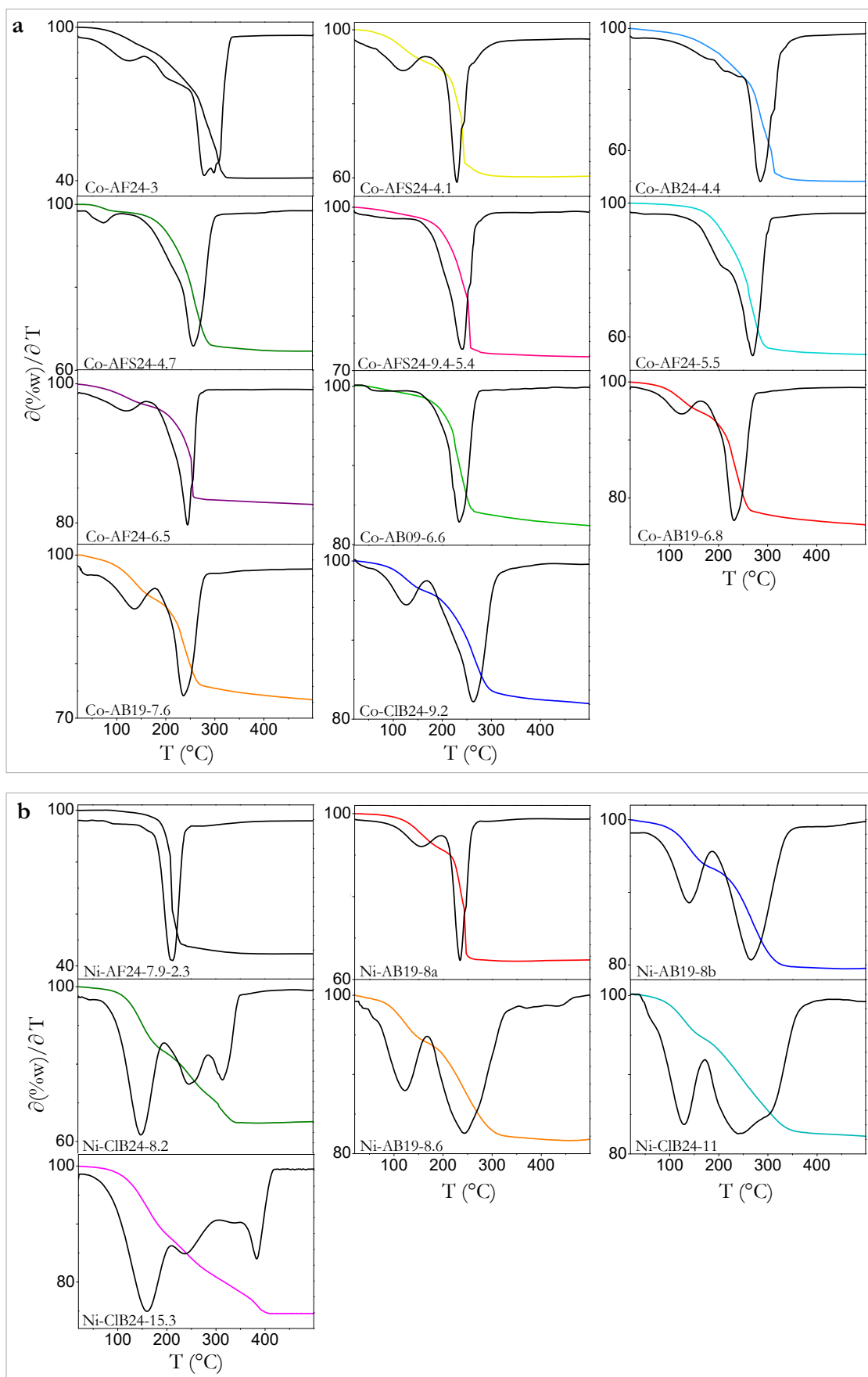


Figura III. 20. Derivadas de las curvas de ATG ($d(\%w)/dT$) de las muestras de composición, CoFe_2O_4 (a), y NiFe_2O_4 (b).

que deben predominar en las muestras Fe-AF24-4.4, Fe-AFS24-6 y Fe-AF24-6.3-2.4. En la muestra Fe-AB19-7, los grupos carboxilato que se eliminan a temperaturas próximas a 200°C deben ser ligandos bidentado puente ya que interaccionan más débilmente con los cationes superficiales que los ligandos quelato. Estos últimos dan lugar al efecto que se observa entre 200 y 300°C. En la muestra Fe-CIB24-11.8, los grupos carboxilato puente deben ser mayoritarios, ya que dan lugar a la pérdida principal en la curva de ATG. No obstante, el hombro que se observa a temperaturas más altas (aproximadamente 250°C) debe corresponder a grupos carboxilato actuando como quelato.

En la muestra de ferrita de zinc (Figura III.19b), la eliminación de los grupos carboxilato tiene lugar en dos etapas en las muestras Zn-AF24-3, Zn-AF24-3.6, Zn-AF24-3.8, Zn-AB-24-4, Zn-AFS24-4.4, Zn-AFS24-4.5, Zn-AF24-4.7 y Zn-AFS24-8.3. La primera etapa ocurre a 200°C aproximadamente, observándose un hombro en la curva derivada. En esta etapa se deben eliminar los grupos carboxilato unidos más débilmente, es decir, los grupos carboxilato bidentado puente. La segunda etapa, a temperaturas entre 230 y 280°C, que corresponde a la pérdida de peso más pronunciada, debe corresponder a la eliminación de los ligandos quelato. En la curva derivada de las muestras Zn-AF24-5.4, Zn-AB19-6, Zn-AB19-6.7, Zn-AB09-6.8 y Zn-CIB24-9.4, se observa un mínimo ancho centrado en 250-260°C que debe corresponder a la eliminación de los grupos quelato fundamentalmente, aunque deben contribuir también en cierta medida, grupos bidentado puente. En la muestra Zn-CIB24-9.4, la eliminación de los grupos más fuertemente unidos se extiende hasta los 300°C.

En las muestras de ferrita de cobalto y ferrita de níquel (Figuras III.20a y III.20b, respectivamente), se observa un mínimo centrado a 230-240°C en las muestras Co-AFS24-4.1, Co-AB24-4.4, Co-AFS24-9.4-5.4, Co-AF24-6.5, Co-AB-09-6.6, Co-AB-19-6.8 y Co-AB-19-7.6 y entre 210-240°C en las muestras Ni-AF24-7.9.-2.3, Ni-AB19-8a, Ni-AB19-8.6 y Ni-CIB24-15.3. En estas muestras, la mayor parte de los grupos carboxilato deben actuar como bidentado puente, aunque en muchos casos los mínimos son asimétricos indicando que a temperaturas algo más altas se eliminan grupos más fuertemente unidos. En las muestras Co-AF24-3, Co-AFS24-4.7, Co-AFS24-5.5 y Co-CIB-9.2 la eliminación de los grupos bidentado puente da lugar a un hombro a 200-210°C mientras que el mínimo a temperaturas por encima de 250°C debe corresponder a la eliminación de los ligandos quelato. En las muestras Ni-AB19-8b y Ni-CIB24-8.2 el mínimo a temperaturas superiores a 250°C debe corresponder a ligandos quelato y en la muestra Ni-CIB-24-11 ambos procesos, eliminación de los grupos que actúan como bidentado puente y quelato, dan lugar al mínimo centrado a 243°C y al hombro a 300°C respectivamente.

Si se comparan las temperaturas a las que se eliminan los grupos carboxilato en función de la composición, parece que esta temperatura aumenta en el sentido $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \sim \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{FeFe}_2\text{O}_4$. Aunque es difícil establecer con precisión este orde, porque es diferente la proporción de ligandos bidentado puente y quelante cada muestra. Teniendo en cuenta que la fortaleza de la interacción $\text{Fe}^{3+}\text{-COO}^-$ es la misma independientemente de la composición, los resultados parecen indicar que la interacción entre el grupo COO^- y los cationes Co^{2+} y Ni^{2+} es más fuerte que con los cationes Fe^{2+} y Zn^{2+} , de acuerdo con el carácter ácido-base duro-blando.

III.1.5.1. Cálculo del número de moléculas coordinadas en la superficie de las nanopartículas

A partir del porcentaje de pérdida de peso (w) se ha estimado el número de moléculas de ácido oleico por partícula (N) mediante la siguiente ecuación [4],[5]:

$$N = \frac{w N_A \rho / 3 \pi R^3}{(100 - w) M} \quad (\text{ec.III.2})$$

donde, w es el porcentaje en peso de ácido oleico, ρ es la densidad cristalográfica de la ferrita [38], R es el radio de la partícula y M es el peso molecular de ácido del oleico (282.47g/mol). Además, se ha calculado el número de moléculas de ácido oleico por unidad de superficie (N/nm^2) teniendo en cuenta las dimensiones de las nanopartículas obtenidas a partir de las imágenes de TEM y suponiendo que todas presentan forma esférica. Los valores de número de moléculas de ácido oleico por partícula y por unidad de superficie se recogen en la Tabla III. 2.

El ácido oleico (OA, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, ácido *cis*-9-octadecenoico) (Figura III. 21) es un ácido graso monoinsaturado de 18 átomos de carbono, con el doble enlace entre los carbonos 9 y 10 en disposición *cis*. El ángulo de enlace entre los carbonos C8-C9 y C10-C11 es de 123° de manera que la molécula se dispone en forma de V. Además, aunque los enlaces sencillos de la cadena hidrocarbonada tienen libertad de movimiento, la molécula presenta cierta rigidez debido a la insaturación. Debido a esta disposición espacial, la molécula ocupa un área mayor a la que correspondería si fuera una molécula lineal. En la bibliografía, se han indicado valores del área superficial ocupada por una molécula de ácido oleico en una monocapa completa de entre 0.2 y 0.3 nm^2 [6],[35], por lo que en 1 nm^2 de superficie podrá haber entre 3 y 5 moléculas de oleato quimisorbidas. En la Tabla III. 2 se puede observar que, en la mayoría de las muestras, los valores de número de moléculas coordinadas están dentro de este rango (entre 3 y 5 moléculas),

aunque, en algunas de las muestras estos valores son mayores que 5 y en otras entre 2 y 3. En las muestras en las que la concentración de ácido oleico es de 0.24 mol/L o de 0.192 mol/L, la relación molar OA/(Fe³⁺+M²⁺) es 2, mientras que esta relación es 1 cuando la concentración de ácido oleico es de 0.096 mol/L. Se podría pensar que un más bajo número de moléculas coordinadas se debe a una menor relación molar ácido oleico-cationes (OA/(Fe³⁺+M²⁺)). En este sentido, se

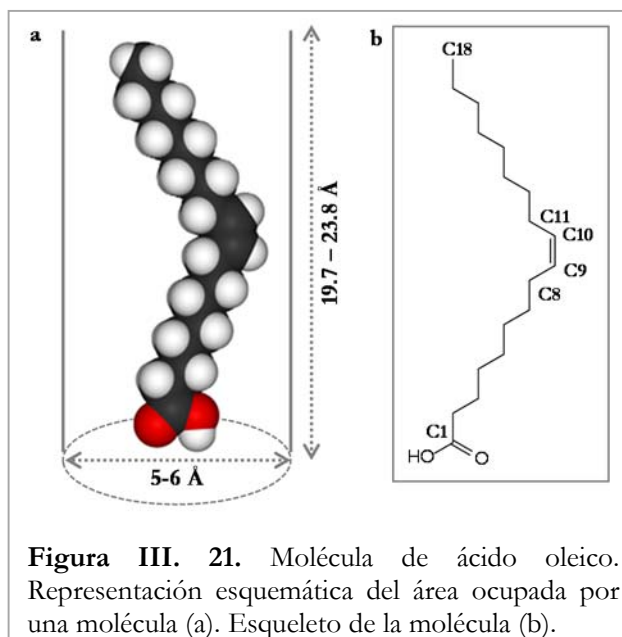


Figura III. 21. Molécula de ácido oleico. Representación esquemática del área ocupada por una molécula (a). Esqueleto de la molécula (b).

puede observar que de las muestras que tienen una baja relación molar oleico/cationes, la muestra Co-AB09-6.6 tiene entre 2 y 3 moléculas coordinadas, y la muestra Zn-AB09-6.8 tiene 3. Sin embargo, las muestras Co-AF24-6.5, Ni-AB19-8b y Ni-AB19-8.6 también tienen entre 2 y 3 moléculas coordinadas aunque la relación molar oleico/cationes es de 2. Por tanto, el hecho de que el número de moléculas sea menor al que normalmente se observa, se puede deber más bien a la posible pérdida de moléculas coordinadas en las etapas de lavado. En este sentido, se ha observado cierta aglomeración de las partículas tras repetidos lavados (Figuras III.7b, III.10c y III.14c), lo que indica una pérdida parcial de moléculas coordinadas.

Por otra parte, un número de moléculas coordinadas fuera del rango que generalmente se observa se puede deber a una dispersión en el tamaño y/o forma de las partículas. El área superficial que se calcula a partir de D_{TEM} suponiendo forma esférica, puede ser un valor poco realista si la distribución de tamaños es ancha o las partículas no son esféricas. Una diferencia del 10% en el área calculada para una partícula supone aproximadamente ± 1 molécula de ácido oleico coordinada por nm^2 . De las muestras que presentan bajo número de moléculas coordinadas, solo en el caso de la muestra Ni-AB19-8b se ha observado heterogeneidad en la forma de las partículas, por lo que en las muestras Co-AB09-6.6, Co-AF24-6.5, Ni-AB19-8.6 y Zn-AB09-6.8 el bajo número de moléculas coordinadas se debe probablemente a la pérdida de oleico durante los lavados. Sin embargo, el que el número de moléculas coordinadas en algunas muestras, sea mayor que el que generalmente se observa, se puede relacionar con una dispersión en la forma y/o tamaño de las nanopartículas. Por ejemplo, las muestras Fe-ClB24-11.8 (Figura III.4 a-c) y Zn-AF24-3.6 (Figura III.11 c y d) presentan una distribución de tamaños ancha con

los valores más altos del coeficiente de variación, y en las muestras Co-AF24-3, Co-AB24-4.4, Co-AF24-5.5, Ni-AB19-8a, Ni-ClB24-15.3, Zn-AF24-3, Zn-AF24-3.8 y Zn-AF24-4.7, aunque la dispersión en el tamaño no es muy alta, presentan apreciable anisotropía en la forma. En estas muestras, las distancias entre partículas (Tabla III) no justifican la existencia de más de una monocapa de moléculas en la superficie, por lo que probablemente, debido a una cierta heterogeneidad en la forma y/o tamaño de las partículas, el área calculada por partícula es inferior al valor real.

III.1.6. Evaluación del grado de inversión por Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica que puede proporcionar gran cantidad de información útil acerca de la estructura interna, enlace y orden catiónico en muchos tipos de materiales, desde materiales *bulk* hasta materiales en la escala nanométrica [39]. En la bibliografía se han reportado múltiples trabajos en los que se estudia las propiedades vibracionales de óxidos de hierro y sus derivados [40]. El análisis de los modos vibracionales de la magnetita fue reportado por Verble en 1974 [41], y encontró la existencia de 17 modos vibracionales compatibles con la simetría cúbica de la estructura tipo espinela (G.E. $Fd\bar{3}m$). De acuerdo con Verble, la representación irreducible vibracional (Γ_{vibr}) de la estructura tipo espinela es:

$$\Gamma_{\text{vibr}} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u}$$

Al aplicar las reglas de selección de la espectroscopía vibracional a los modos vibracionales de la espinela, se deduce que de los 17 modos vibracionales, 5 son activos en Raman ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$), 5 son activos en IR ($5T_{1u}$) y el resto son ópticamente inactivos [42], ya que el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ es centrosimétrico lo que implica la exclusión mutua de los modos activos Raman e IR. En cuanto a los modos activos en Raman en la estructura tipo espinela, el fonón A_{1g} se asocia a la tensión simétrica del enlace metal-oxígeno en el sitio tetraédrico, mientras que la flexión simétrica y asimétrica de los enlaces metal-oxígeno en los sitios octaédricos está representada por los modos E_g y $T_{2g}(3)$ respectivamente. Por último, el modo $T_{2g}(2)$ representa las vibraciones de tensión asimétrica en el sitio octaédrico, mientras que el fonón $T_{2g}(1)$ corresponde al movimiento de traslación de todas las unidades tetraédricas MO_4 [41].

En las Figuras III. 21 y III. 22 se recogen los espectros Raman de algunas muestras de magnetita, y de ferrita de cobalto, níquel y zinc. Con el fin de poder analizar en detalle los resultados, se ha llevado a cabo una deconvolución de los datos experimentales obtenidos

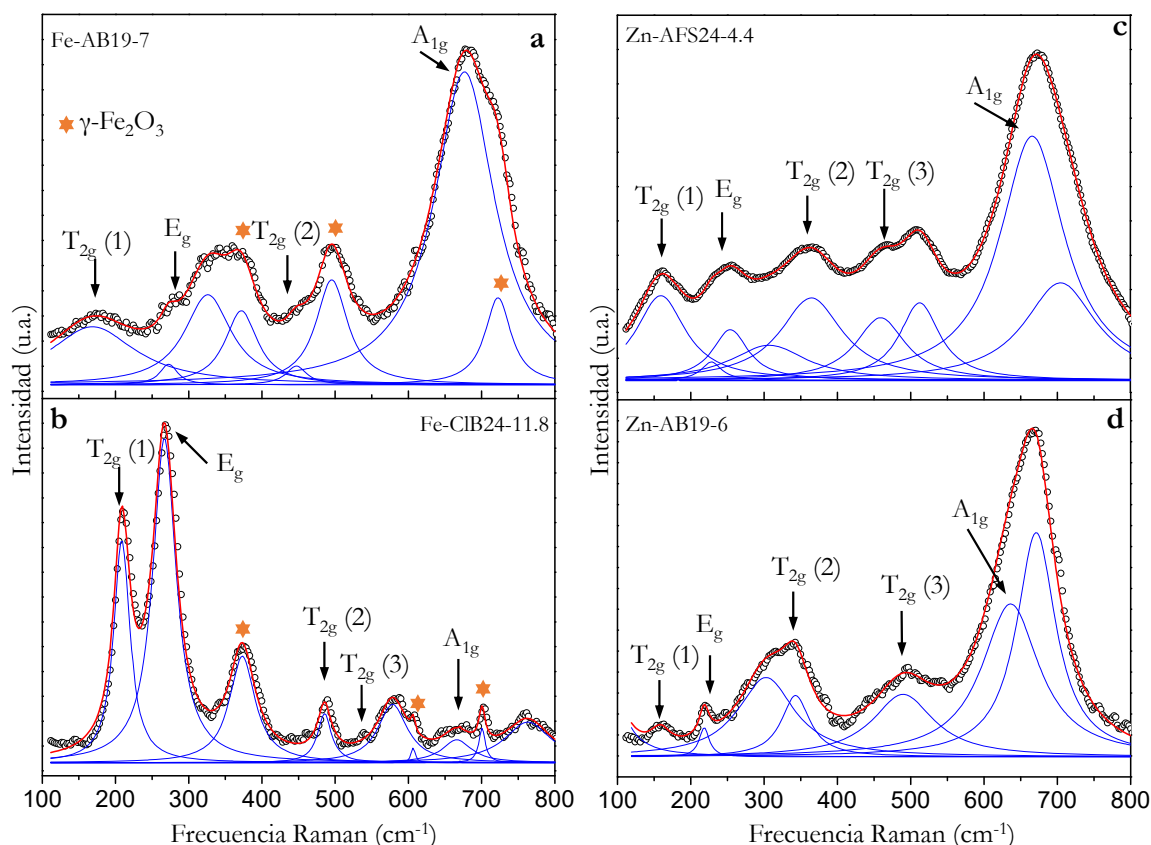


Figura III. 22. Espectros Raman de las muestras de magnetita (a y b) y ferrita de zinc (c y d) estabilizadas con moléculas orgánicas.

mediante ajuste del perfil de los datos experimentales a contribuciones de tipo Lorentziano. La asignación de los modos correspondientes a cada una de las muestras se recoge en la Tabla III.3. En las figuras se muestran, los datos experimentales (círculo abierto), la deconvolución de cada banda (línea azul) y la suma del ajuste de perfil (línea roja). Los modos vibracionales por encima de 600 cm^{-1} corresponden a los modos A_{1g} de la subred tetraédrica, mientras que las bandas a menor frecuencia corresponden a los modos E_g y T_{2g} de la subred octaédrica.

En los todos espectros Raman se observan más fonones que los cinco activos en Raman esperables para la estructura espinela. La presencia de cualquier modo de vibración adicional, puede dar lugar a controversia a la hora de interpretar los resultados. Sin embargo, las propiedades de los materiales en la escala nanométrica se deben a los efectos de tamaño y a los efectos de superficie. En este sentido, debido al confinamiento cuántico, cuando el tamaño de partícula es mucho menor que la longitud de onda de la radiación de excitación (532 nm), se produce una ruptura de las regla de conservación de momento, siendo posible la observación de fonones para $k \neq 0$ [39] [43]. Por otra parte, una consecuencia de la disminución de tamaño en nanopartículas con estructura espinela, es que se modifica la distribución catiónica en sitios

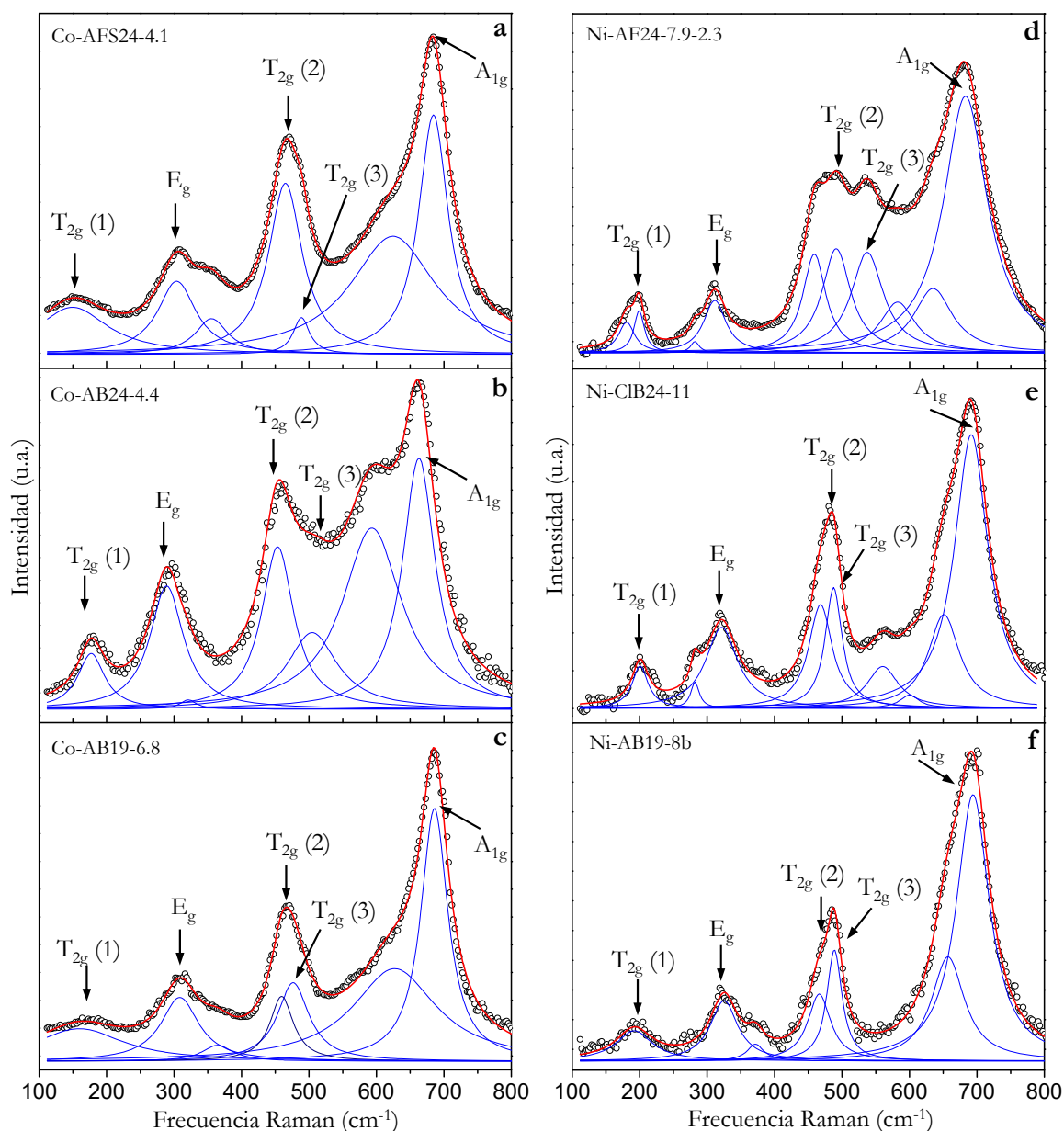


Figura III. 23. Espectros Raman de las muestras de ferrita de cobalto (a-c) y ferrita de níquel (d-f) estabilizadas con moléculas orgánicas.

cristalográficamente equivalentes, lo que puede dar lugar a que se puedan observar más modos de vibración de los esperados. Además, el hecho de que las bandas de dispersión Raman sean anchas, se ha atribuido a espectros típicos de espinelas magnéticas [44]. El origen de este comportamiento se puede deber también a la distribución catiónica, lo que genera una distribución en las constantes de fuerza en la red y, por tanto, en las frecuencias de sus fonones [41]. En este mismo sentido, se ha reportado [37], [43] que la presencia de un hombro en el modo A_{1g} es típico de espinelas con un carácter mixto, por lo tanto, un análisis detallado de la

asimetría de modos se podría emplear para estimar el desorden catiónico en la estructura espinela.

En todos los casos se observan los 5 fonones activos en Raman que predice la teoría grupos para la estructura espinela, que se han indicado mediante flechas en cada uno de los espectros. Estos modos se encuentran centrados a frecuencias que están de acuerdo con los valores reportados en la bibliografía para ferritas de la misma composición [37], [45]–[47]. En el caso de las muestras de magnetita, tanto en la muestra Fe-AB-19-7 como en la muestra Fe-ClB-11.8 (Figura II.22 a y b), además de los cinco fonones correspondientes a la estructura espinela, se observan fonones adicionales centrados en torno a 720-700, 600, 500 y 370 cm^{-1} , que se pueden asignar a la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [39] [38] [40].

Por otra parte, se observa que en las muestras de ferrita de cobalto, níquel y zinc, el fonón A_{1g} presenta dos contribuciones. A partir de la relación de áreas entre estas dos contribuciones, se puede hacer una estimación del desorden catiónico de la estructura espinela, ya que el fonón A_{1g} corresponde a la tensión simétrica del enlace metal-oxígeno en el sitio tetraédrico. En este sentido, el grado de inversión, x , se ha estimado a partir de la ecuación[37], [43]:

donde, $A_{M^{2+}}$ y $A_{Fe^{3+}}$ corresponden a las áreas relativas de las contribuciones A_{1g} , asociadas a los

$$x_{inversa} = \frac{A_{M^{2+}}}{2(A_{M^{2+}} + RA_{Fe^{3+}})} \quad (\text{ec.III.3})$$

$$x_{normal} = \frac{A_{Fe^{3+}}}{2(A_{M^{2+}} + RA_{Fe^{3+}})} \quad (\text{ec.III.4})$$

enlaces ($M^{2+}\text{-O}$) y ($Fe^{3+}\text{-O}$) respectivamente, en la subred tetraédrica de la estructura espinela. En el parámetro R representa la fortaleza relativa del oscilador de los enlaces $M^{2+}\text{-O}$ con respecto a los enlaces $Fe^{3+}\text{-O}$ y, de acuerdo con la bibliografía, se ha tomado un valor de 0.5 [43]. La validez del parámetro R , así como la asignación de cada contribución A_{1g} al enlace correcto $M\text{-O}$ se ha llevado a cabo de manera similar a los resultados descritos por Jovanović *et al.* [37], comparando la fortaleza de los enlaces catión-oxígeno. Los valores estimados de grado de inversión para cada una de las muestras se recogen en la Tabla III. 3.

En el caso de las muestras de magnetita, la coexistencia de varias fases debido a la oxidación parcial de la superficie hace que este análisis sea menos adecuado. Por lo tanto, no es posible estimar el grado de inversión en estas muestras mediante esta técnica, aunque el perfil de bandas de ambos espectros parece indicar que el grado de inversión es próximo a 1 en ambas muestras.

Tabla. III. 5. Frecuencia Raman de los modos de vibración de las diferentes muestras.

MUESTRA	Frecuencia Raman (cm^{-1})					x
	A_{1g}	$T_{2g} (3)$	$T_{2g} (2)$	E_g	$T_{2g} (1)$	
Fe-AB19-7	679	-	449	275	171	-
Fe-ClB24-11.8	673	540	486	269	210	-
Co-AFS24-4.1	684	489	465	304	150	0.71
Co-AB24-4.4	670	510	458	324	177	0.76
Co-AB19-6.8	686	477	459	308	160	0.68
Ni-AF24-7.9-2.3	683	537	491	311	199	0.78
Ni-AB19-8b	694	490	466	325	192	0.75
Ni-ClB24-11	691	560	487	321	201	0.71
Zn-AFS24-4.4	665	459	364	254	159	0.43
Zn-AB19-6	638	491	345	221	160	0.35

x : grado de inversión estimado a partir de los espectros Raman

En el caso de las ferritas de cobalto y níquel, los valores de x son muy similares y no varían de forma significativa con el tamaño. Además, los valores estimados de grado de inversión son semejantes a los valores obtenidos por Mössbauer en partículas de tamaño similar preparadas por síntesis solvotermal [48], lo que indica que en partículas de CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 el grado de inversión no se ve muy afectado por el tamaño o por el método de síntesis. Por otra parte, los valores obtenidos de grado de inversión para las muestras de ferrita de zinc, son más altos que los valores obtenidos para partículas de tamaño semejante preparadas en trabajos previos mediante síntesis solvotermal [3], [49]. En este sentido, se ha observado que en nanopartículas de ZnFe_2O_4 el grado de inversión se ve muy afectado por el método de síntesis [50], por lo que el método de síntesis empleado puede ser la causa de los altos valores de x obtenidos en estas muestras. Además, el grado de inversión disminuye al aumentar el tamaño de partícula, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en trabajos previos en los que se ha observado la misma tendencia de variación de x con el tamaño.

III.2. Propiedades magnéticas de las nanopartículas de ferrita estabilizadas con moléculas orgánicas

Para realizar el estudio de las propiedades magnéticas, se han seleccionado muestras para cada composición con diferente tamaño de partícula. Las medidas de susceptibilidad magnética ZFC (*Zero Field Cooling*) y FC (*Field Cooling*) se han llevado a cabo a temperaturas comprendidas entre 2 y 300 K con un campo magnético aplicado de 500 Oe. Las medidas de magnetización frente al campo se han realizado con un campo magnético aplicado entre -5 y 5 Teslas y se han registrado a temperaturas de 5K y 250K. Los resultados se han analizado teniendo en cuenta el porcentaje de ferrita que contienen las muestras, que se obtiene por calcinación a 450°C, una vez realizadas las medidas de magnetización. A partir de las medidas de susceptibilidad y magnetización de las diferentes muestras, se ha estudiado el efecto de la composición, el tamaño de partícula y las interacciones entre partículas en el comportamiento magnético.

III.2.1. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización

III.2.1.1. Muestras de composición FeFe_2O_4

En la Figura III. 24 se muestran las curvas de susceptibilidad magnética ZFC y FC e inversa de la susceptibilidad para cada una de las muestras de magnetita. En todos los casos, los valores de susceptibilidad son más elevados que el correspondiente a la magnetita en *bulk* lo que indica el carácter superparamagnético de las nanopartículas [51]. De manera general, se observa que las curvas de susceptibilidad presentan valores más altos a medida que aumenta el tamaño de partícula. Esto está de acuerdo con el aumento del número de portadores de momento acoplados que aumenta al aumentar el tamaño [52]. Cuando las partículas van siendo más pequeñas, la relación superficie/volumen aumenta, por tanto aumenta la capa superficial de espines cantedos dando lugar a una disminución del número de portadores de momento acoplados. Además, la distribución catiónica también afecta al número de portadores de momento acoplados, por lo que a la magnetización le afecta el grado de inversión que puede variar en función del tamaño como se explicará posteriormente. En el caso de la muestra Fe-AF24-6.3-2.4 (Figura III.24a), en la que la distribución de tamaños es bimodal, los valores de susceptibilidad a baja temperatura son más bajos que en el caso de la muestra Fe-AF24-4.4. Esto sugiere que las partículas de menor tamaño son responsables de los bajos valores de susceptibilidad a baja temperatura, mientras que la anomalía a 60K se debe probablemente a las partículas de mayor tamaño. La temperatura de bloqueo (T_B) se ha estimado a partir del máximo

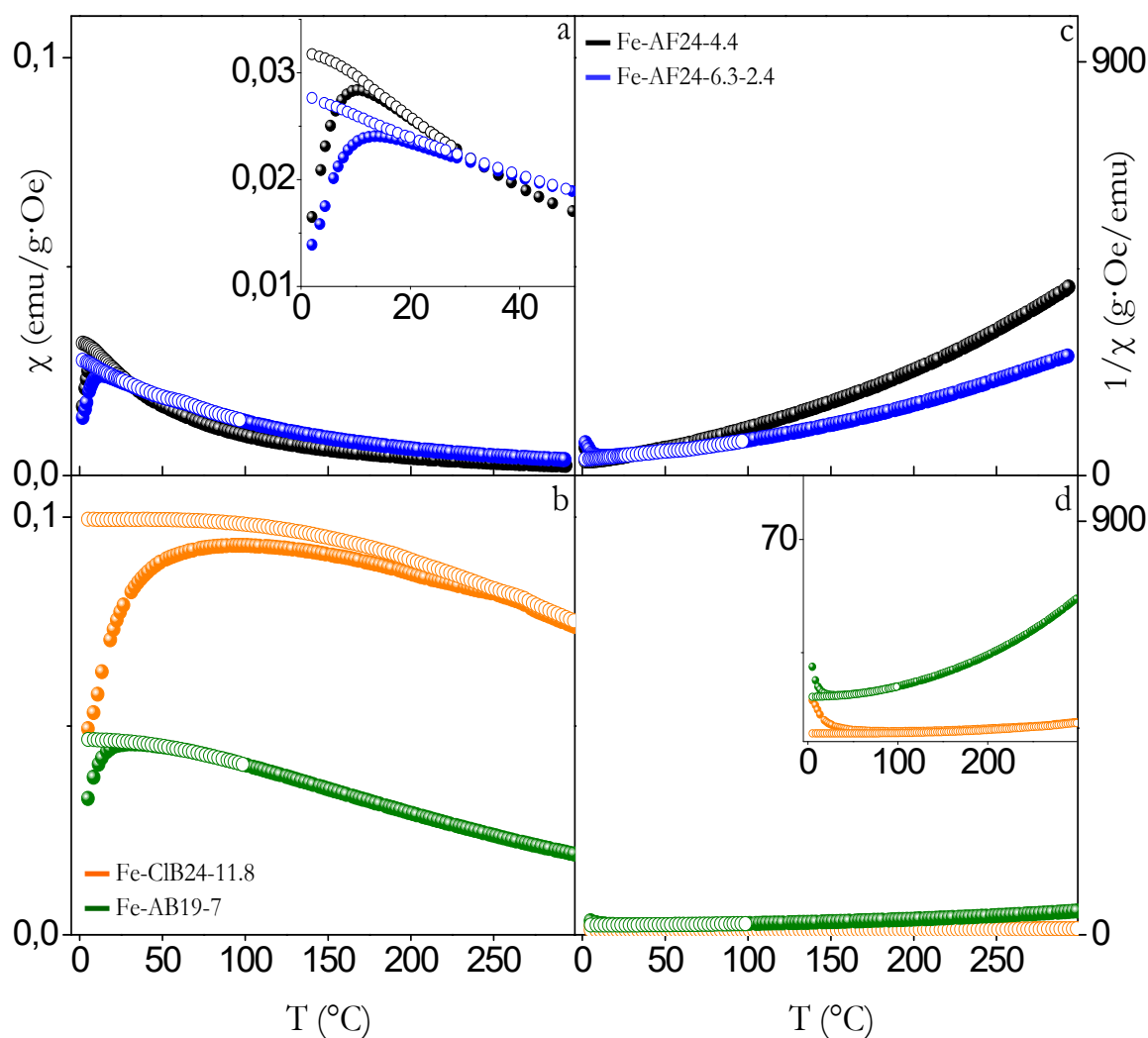


Figura III. 24. Susceptibilidad magnética ZFC y FC (a y b) e inversa de la susceptibilidad (c y d) de las muestras de composición FeFe_2O_4 .

en la curva de susceptibilidad ZFC (T_{max}) y los valores obtenidos se recogen en la Tabla III. 4, donde se puede observar que las temperaturas de bloqueo aumentan al aumentar el tamaño de las nanopartículas. Esto está de acuerdo con la variación generalmente aceptada, ya que como indica la ecuación I.11, la temperatura de bloqueo, que es la temperatura a la se han superado las barreras de energía de anisotropía, depende directamente del volumen magnético efectivo que se supone mayor para un tamaño de partícula mayor [48].

Por otra parte, con respecto a la forma de las curvas de susceptibilidad, se puede observar que la curva ZFC de las muestras Fe-AF24-4.4 y Fe-AF24-6.3-2.4 (*inset* Figura III.24a) presenta un máximo estrecho, mientras que en las muestras Fe-AB19-7 y Fe-CIB24-11.8 el máximo es ancho, siendo más ancho en la muestra de mayor tamaño de partícula. Además, en la muestra Fe-CIB24-11.8 se observa que las curvas ZFC y FC no convergen hasta una temperatura mayor de 250K. La temperatura a la cual las curvas ZFC y FC convergen se denomina temperatura de irreversibilidad (T_{irr}). Tanto la anchura del máximo de la curva ZFC, como la diferencia entre

Tabla. III. 6. Parámetros magnéticos de las muestras de magnetita estabilizadas.

MUESTRA	T_B	$H_{C,5K}$	$M_{S,5K}$		K	H_K	$\mu_{SP,MAX}$
	K	Oe	emu/g	μ_B	$\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} (\times 10^{-5})$	Oe	$\frac{\mu_B}{(\times 10^{-4})}$
Fe-AF24-4.4	10	107	30.29	1.26	4.1	5206	4.5
Fe-AF24-6.3-2.4	14	190	26.12	1.08	2.7	3826	5.4
Fe-AB19-7	31	225	41.1	1.70	4.6	4325	63
Fe-ClB24-11.8	90	350	82.09	3.40	7.9	3707	330

T_B : Temperatura de bloqueo, $H_{C,5K}$: Campo coercitivo a 5K, $M_{S,5K}$: Magnetización a la saturación a 5K, K : Constante de anisotropía, H_K : campo de la anisotropía, $\mu_{SP,MAX}$: momento superparamagnético máximo.

T_{max} y T_{irr} , están directamente relacionadas con la distribución del tamaño de partícula, asumiendo una constante de anisotropía similar para todas las partículas [53], [54]. Sin embargo, se ha sugerido que las interacciones dipolares entre partículas también pueden influir en la irreversibilidad de las curvas ZFC y FC [55], [56]. Por lo tanto, la irreversibilidad que se observa en esta muestra (Fe-ClB24-11.8) puede ser debida al efecto de ambos factores, como se comentará posteriormente.

En cuanto a la forma de las curvas ZFC y FC a temperaturas inferiores a T_B , se puede observar que la curva FC tiende hacia valores más altos de susceptibilidad al bajar la temperatura en las muestras de menor tamaño de partícula (Fe-AF24-4.4 y Fe-AF24-6.3-2.4), y por el contrario, la curva FC tiende a mantenerse constante en las muestras con tamaño de partícula mayor (Fe-AB19-7 y Fe-ClB24-11.8). Cuando se enfría la muestra en presencia de campo (FC), las partículas están magnetizadas y la susceptibilidad FC debe aumentar al bajar la temperatura. Sin embargo, si existen interacciones entre partículas, estas interacciones limitan la magnetización que impone el campo, de forma que la susceptibilidad FC se mantiene constante o incluso puede decrecer [53]. En este sentido, la forma de las curvas por debajo de T_B sugiere que las interacciones entre partículas son más importantes en el caso de las muestras con tamaño de partícula mayor.

En la Figura III.25 se muestran las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ que representan las distribuciones de barreras de energía [57] y reflejan la distribución de tamaños de partícula en estas muestras. En todos los casos se observa un máximo localizado a una temperatura por debajo de la T_B , que corresponde a la temperatura a la que la energía térmica es capaz de superar la mayor parte de

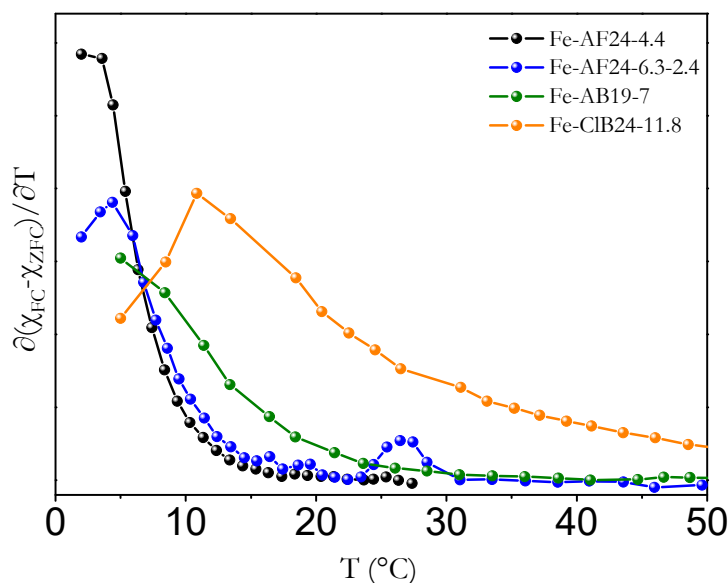


Figura III. 25. Curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ de las muestras de composición FeFe_2O_4 .

las barreras de energía. Este máximo parece que se hace más estrecho a medida que disminuye el tamaño de partícula. Además, se puede observar en la curva correspondiente a la muestra Fe-AF24-6.3-2.4, en la que la distribución de tamaños determinada por TEM es bimodal, que hay dos máximos, el más intenso en torno a 5 K y un pequeño máximo en torno a 26 K. El primer máximo debe corresponder a las partículas más pequeñas y el segundo a las más grandes.

En la Figura III.26 se recogen las curvas de la variación del momento superparamagnético (μ_{SP}) con la temperatura para todas las muestras de magnetita. Esta variación se obtiene a partir de las curvas de la inversa de la susceptibilidad frente a la de temperatura (Figura III.24 c y d) mediante la siguiente ecuación [58], [59]:

$$\mu_{SP}(T) = \frac{3\kappa_B}{M_S} \left[\frac{\partial(1/\chi)}{\partial T} \right]^{-1} \quad (\text{ec.III.5})$$

El μ_{SP} varía con la temperatura porque en función de la temperatura varía el número de partículas que están en el régimen superparamagnético y contribuyen al momento, y además se ve afectado por las interacciones entre partículas [60][61]. El momento superparamagnético máximo ($\mu_{SP,MAX}$) corresponde a un momento efectivo que resulta del acoplamiento de los momentos de todas las partículas que a esa temperatura están en el régimen superparamagnético. Como se puede observar, los valores de momento superparamagnético máximo, que se recogen en la Tabla III.4, aumentan al aumentar el tamaño de las partículas. Además, la anchura de la distribución del momento superparamagnético también aumenta al aumentar el tamaño. Esto está de acuerdo con el aumento en la anchura de la distribución de tamaños observada mediante

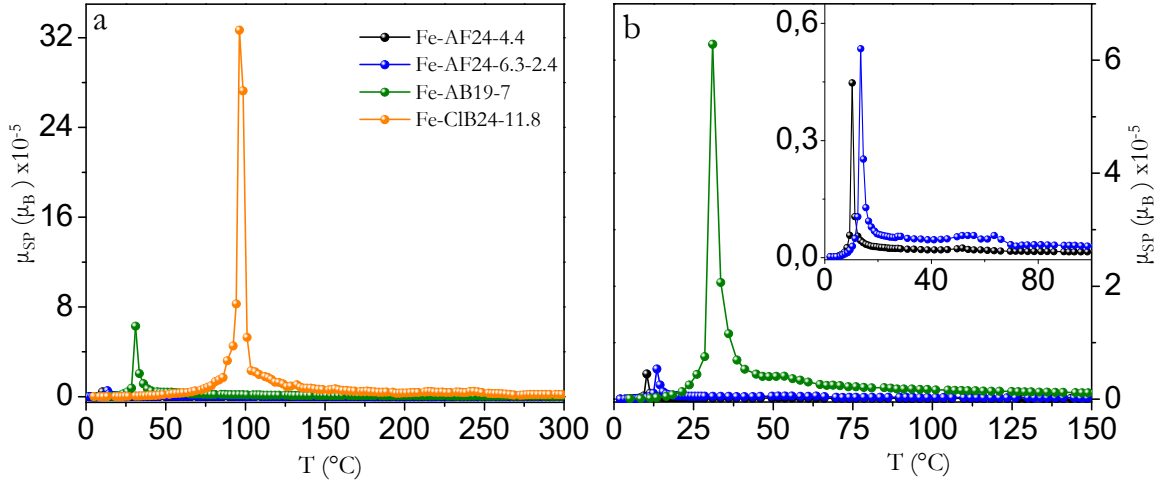


Figura III. 26. Distribución del momento superparamagnético con la temperatura de las muestras de composición FeFe_2O_4 .

TEM (ver sección 3.1.2). En el caso de la muestra Fe-AF24-6.3-2.4, se observa una anomalía en torno a 60K, que al igual que ocurre en las curvas de susceptibilidad, se debe probablemente a la distribución bimodal de tamaños de partícula.

Las curvas de magnetización frente al campo aplicado (M vs. H) registradas a 5 y 250 K se muestran en la Figura III. 27a y b respectivamente. Las curvas M vs. H a 5 K presentan, en todos los casos, histéresis típica de un comportamiento ferrimagnético (*inset* Figura III.27a), con valores de campo coercitivo (H_c) que se muestran en la Tabla III.4. Los valores de magnetización a la saturación ($M_{S,5K}$) y constante de anisotropía (K) a 5 K (Tabla III.4), se han obtenido a partir del ajuste de los datos experimentales en el rango de altos valores de campo aplicado de la curva M vs. H a la ley de aproximación a la saturación:

$$M(T) = M_S \left(1 - \frac{a}{\sqrt{H}} - \frac{b}{H^2} \right) + cH \quad (\text{ec.III.6})$$

$$b = \frac{8}{105} \frac{K^2}{M_S^2} \quad (\text{ec.III.7})$$

donde, a es una constante y c corresponde a la susceptibilidad en la zona de altos valores de campo aplicado [62]. En la Tabla III.4 se recogen también los valores del campo de la anisotropía (H_K) calculados mediante la ecuación:

$$H_K = \frac{2K}{M_S} \quad (\text{ec.III.8})$$

que relaciona K y M_S y que indica la dureza intrínseca del material [63]. Al igual que la susceptibilidad, tanto la magnetización como el campo coercitivo aumentan al aumentar el

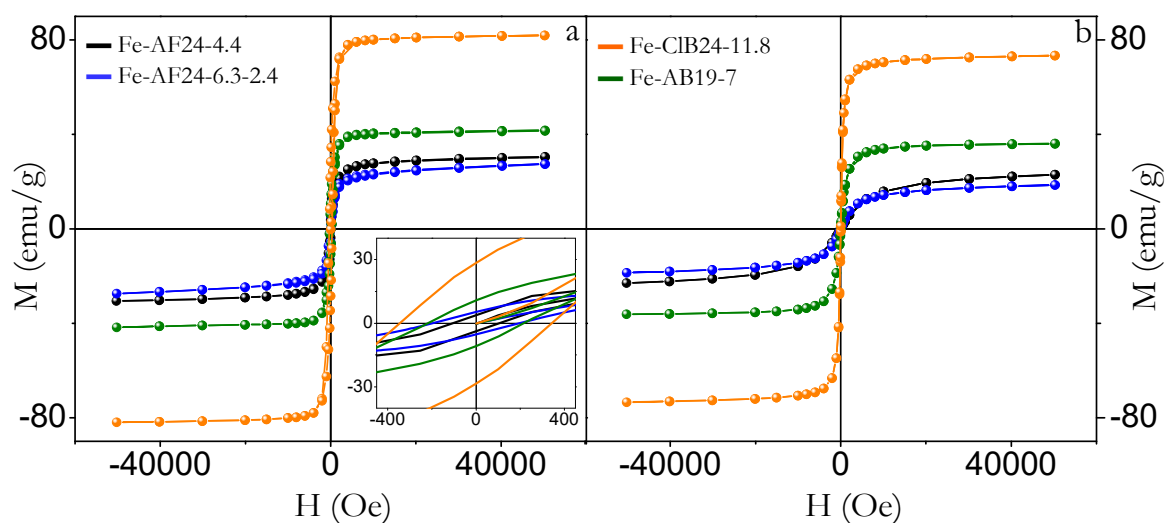


Figura III. 27. Curvas de magnetización frente al campo medidas a 5 K (a) y a 250K (b) de las muestras de composición FeFe₂O₄.

tamaño de las partículas. Los valores de magnetización a la saturación, son más bajos que el valor de magnetización correspondiente a la magnetita *bulk* ($M_{0(Fe_3O_4)} = 4.1 \mu_B$), lo que debe estar relacionado con la capa superficial de espines desordenados, que hacen disminuir el número de portadores de momento acoplados al disminuir el tamaño de las partículas. Sin embargo, la magnetización también se ve afectada por el grado de inversión. Como la magnetita presenta estructura de espinela inversa, al disminuir el tamaño la disminución del grado de inversión debe dar lugar a un valor más alto de magnetización, por lo que los bajos valores de magnetización observados deben estar relacionados con la capa superficial desordenada.

Las curvas M vs. H a 250K (Figura III.27b) también se han ajustado a la ley de aproximación a la saturación, obteniéndose los valores de $M_{S,250K}$ que se recogen en la Tabla III.5. Además, se ha calculado el momento superparamagnético a 250K ($\mu_{SP,250K}$) mediante la ecuación III.5 a partir de los datos experimentales de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura en el rango de temperatura comprendido entre 240 y 300K. En la Tabla III.5 se recogen los valores de $\mu_{SP,250K}$ junto con los valores de campo a la saturación a 250K ($H_{S,250K}$) calculados a partir de la siguiente ecuación:

$$H_{S,250K} = \frac{\kappa_B T}{\mu_{SP,250K}} \quad (\text{ec.III.9})$$

Los valores de magnetización a la saturación a 250 K de las muestras Fe-AB19-7 y Fe-CIB24-11.8, son algo más bajos que los registrados a 5K aunque las curvas M vs. H mantienen la forma de S típica del comportamiento superparamagnético. Sin embargo, en las muestras Fe-AF24-4.4

Tabla. III. 7. Parámetros magnéticos a 250K de las muestras de FeFe_2O_4 .

MUESTRA	$M_{S,250K}$	$\mu_{SP,250K}$		$H_{S,250K}$
	emu/g	μ_B	μ_B ($\times 10^{-3}$)	Oe
Fe-AF24-4.4	21.44	0.95	1.1	3396
Fe-AF24-6.3-2.4	17.62	0.77	2.2	1689
Fe-AB19-7	40.17	1.49	6.2	605
Fe-CIB24-11.8	81.56	3.04	29.6	126

$M_{S,250K}$: Magnetización a la saturación, $\mu_{SP,250K}$: momento superparamagnético, $H_{S,250K}$: campo a la saturación a 250K.

y Fe-AF24-6.3-2.4, los valores de $M_{S,250K}$ también son más bajos que a 5K y se observa que las curvas M vs. H no alcanzan la saturación incluso a los campos más altos utilizados, lo que indica una cierta contribución paramagnética [64]. De acuerdo con esto, los valores del campo a la saturación en estas muestras son más altos que los valores de $H_{S, 250K}$ correspondientes a las muestras de mayor tamaño de partícula. Además, en estas muestras en las que la contribución paramagnética es importante, los valores de $\mu_{SP,250K}$ son mucho más bajos que los valores de momento superparamagnético máximo.

III.2.1.2. Muestras de composición CoFe_2O_4

En la Figura III.28 se muestran las curvas de susceptibilidad ZFC y FC e inversa de la susceptibilidad de las diferentes muestras. De manera general, se observa que los valores de susceptibilidad aumentan al aumentar el tamaño de partícula, aunque la muestra Co-AFS24-4.1 presenta valores de susceptibilidad más elevados que los que le corresponderían por su tamaño de partícula. En todos los casos se puede observar que las curvas ZFC presentan máximos muy anchos, excepto en la muestra de menor tamaño de partícula (Co-AF24-3 Figura III.28a). La muestra Co-AFS24-9.4-5.4, presenta valores de susceptibilidad a baja temperatura semejantes a la muestra Co-AF24-5.5, pero el máximo de la curva de susceptibilidad ZFC es mucho más ancho, lo que está de acuerdo con la distribución bimodal de tamaños. Por otra parte, todas las muestras presentan cierta irreversibilidad, aunque la diferencia entre la temperatura del máximo y la temperatura de irreversibilidad es mayor en las muestras Co-AB19-7.6 y Co-CIB24-9.2 (Figura III.28d) de mayor tamaño de partícula, y en la muestra Co-AFS24-9.4-5.4 (Figura III.28b) con distribución de tamaño bimodal. Tanto la forma de la curva ZFC como la gran

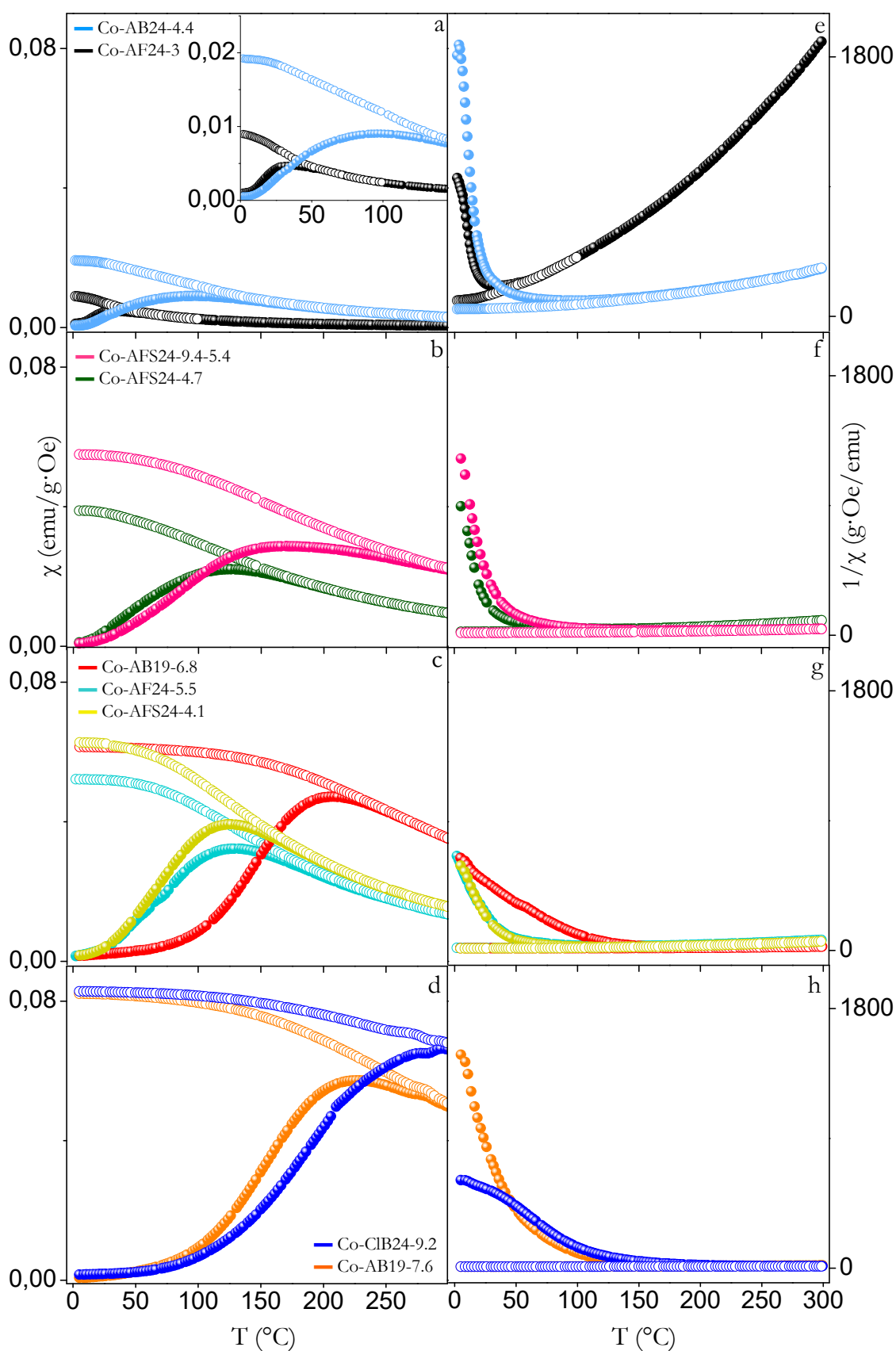


Figura III. 28. Susceptibilidad magnética ZFC y FC (a-d) e inversa de la susceptibilidad (e-h) de las muestras de composición CoFe_2O_4 .

Tabla. III. 8. Parámetros magnéticos de las muestras de ferrita de cobalto estabilizadas.

MUESTRA	T_B	$H_{C,5K}$	$M_{S,5K}$		K	H_K	$\mu_{SP,MAX}$
	K	Oe	emu/g	μ_B	erg/cm ³ ($\times 10^{-6}$)	Oe	μ_B ($\times 10^{-5}$)
Co-AF24-3	36	6600	31.95	1.3	1.6	19843	1.5
Co-AFS24-4.1	126	12300	88.94	3.7	0.6	2714	0.7
Co-AB24-4.4	98	10600	36.9	1.5	1.8	18701	0.7
Co-AFS24-4.7	126	11300	57.43	2.4	0.5	3461	2.5
Co-AFS24-9.4-5.4	170	11800	76.77	3.2	1.0	4974	2.4
Co-AF24-5.5	129	10000	69.7	2.9	0.7	3761	4.4
Co-AB19-6.8	206	11500	85.47	3.6	1.1	4697	4.8
Co-AB19-7.6	230	14200	113.7	4.7	1.6	5281	1.9
Co-CIB24-9.2	294	14000	99.81	4.1	0.5	1953	1.4

T_B : Temperatura de bloqueo, $H_{C,5K}$: Campo coercitivo a 5K, $M_{S,5K}$: Magnetización a la saturación a 5K, K : Constante de anisotropía, H_K : campo de la anisotropía, $\mu_{SP,MAX}$: momento superparamagnético máximo.

diferencia de susceptibilidad entre las curvas FC y ZFC pueden indicar que, excepto en la muestra Co-AF24-3, las distribuciones de tamaños de partícula son anchas y/o que las interacciones dipolares entre partículas son importantes.

En la Tabla III. 6 se recogen los valores de temperatura de bloqueo estimados a partir del valor más alto en susceptibilidad de las curvas ZFC. Debido a la anchura de los máximos, probablemente debe existir una distribución de temperatura de bloqueo [57], por lo que el valor estimado a partir del máximo es una temperatura de bloqueo media. Los valores de T_B aumentan al aumentar el tamaño de las nanopartículas, aunque la muestra Co-AFS24-4.1 presenta un valor de T_B anormalmente alto teniendo en cuenta su tamaño de partícula, probablemente debido a que las interacciones entre partículas son importantes en esta muestra. Además, los valores de temperatura de bloqueo son más elevados que en el caso de las muestras de magnetita, y también más altos que en las muestras de ferrita de níquel y ferrita de zinc, como se verá posteriormente. Esto se debe a que el catión Co^{2+} presenta una anisotropía intrínseca mayor en comparación con los cationes divalente de las demás composiciones [65], [66].

Por otra parte, se observa que en todas las muestras, la curva de susceptibilidad FC tiende a mantenerse constante al bajar la temperatura por debajo de la de bloqueo, lo que sugiere que las interacciones entre las partículas son más importantes que en las muestras de magnetita.

En la Figura III.29 se muestran las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ que representan las distribuciones de barreras de energía. En todos los casos, se pueden observar máximos muy anchos, localizados a temperaturas inferiores a la temperatura de bloqueo, y que se desplazan a temperaturas

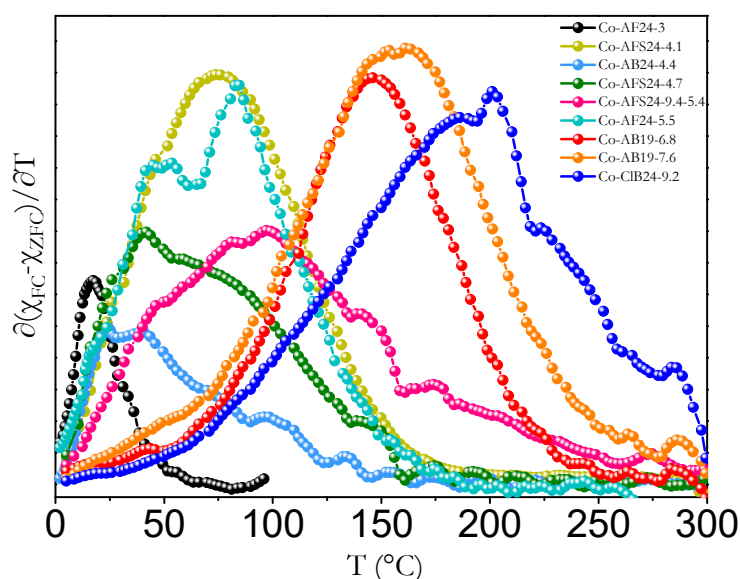


Figura III. 29. Distribución de barreras de energía de las muestras de composición CoFe_2O_4 .

menores a medida que disminuye el tamaño de las partículas. De manera general, la anchura del máximo aumenta al aumentar el tamaño de las nanopartículas. Las distribuciones de barrera de energía correspondientes a las muestras Co-AF24-3, Co-AFS24-4.1, Co-AB19- 6.8 y Co-AB19-7.6 son más simétricas que las correspondientes a las muestras Co-AB24-4.4, Co-AFS24-4.7, Co-AFS24-9.4-5.4, Co-AF24-5.5 y Co-CIB24-9.2. En principio, si las curvas ZFC, y por tanto las curvas de la distribución de barreras de energía, son anchas indican distribuciones anchas de tamaño de partícula. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados de TEM (ver sección III.1.2) las distribuciones de tamaño no justifican la anchura de las curvas ZFC y de las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$, por lo que deben estar implicadas las interacciones entre partículas como se explicará posteriormente.

Las curvas de distribución μ_{SP} vs. T , obtenidas a partir de los datos experimentales de las curvas de inversa de la susceptibilidad frente a las temperatura (Figura III.28e-h) mediante la ecuación III.5 se muestran en la Figura III.30 y los valores de momento superparamagnético máximo se recogen en la Tabla III.6. Como se puede observar, el valor máximo de momento

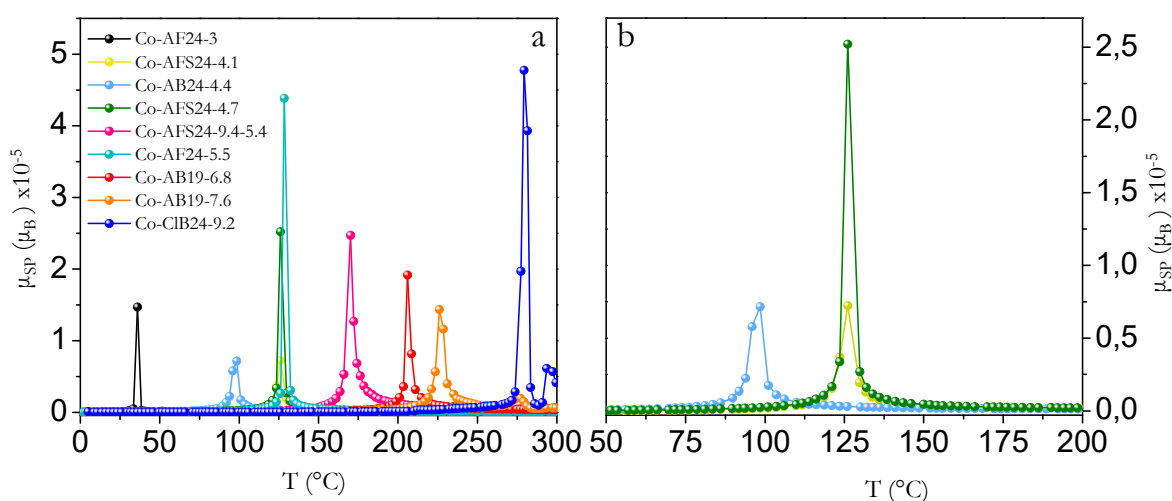


Figura III. 30. Distribución del momento superparamagnético con la temperatura de las muestras de composición CoFe_2O_4 .

superparamagnético máximo no sigue un orden creciente con el tamaño de partícula (ver Tabla III.6 y Figura III.30). Las muestras Co-AF24-5.5 y Co-CIB24-9.2 son las que presentan los valores de $\mu_{\text{SP, MAX}}$ más elevados y distribuciones de momento superparamagnético más estrechas. Por otra parte, se puede observar que la curva $\mu_{\text{SP}} \text{ vs. } T$ de las muestras Co-AFS24-4.1, Co-AB24-4.4, Co-AFS24-9.4-5.4, Co-AB19-6.8, Co-AB19-7.6 y Co-CIB24-9.2 es más ancha y los valores de momento superparamagnético son más bajos que en el resto de muestras. La variación del momento superparamagnético, en principio, es un reflejo de la distribución de tamaño de partícula, ya que las partículas entran en el régimen superparamagnético en función de su tamaño. Sin embargo, si existen interacciones dipolares entre partículas, las partículas se comportan como si tuvieran un momento magnético mayor, de forma que pueden dar lugar a un ensanchamiento de las distribuciones de momento superparamagnético. De manera general, se puede observar que la anchura de la distribución de momento superparamagnético con la temperatura es bastante mayor en las muestras de CoFe_2O_4 que en las demás composiciones, lo que se debe probablemente a que las interacciones entre partículas son más importantes en las muestras de esta composición.

En las Figuras III.31a-c y III.31d-f se muestran las curvas de magnetización frente al campo a 5 y 250 K respectivamente. Se ha realizado el ajuste de los datos experimentales de la curva $M \text{ vs. } H$ a la ley de aproximación a la saturación (Ec.III.6) obteniéndose los valores de $M_{\text{S,5K}}$ y K que se recogen en la Tabla III.6 junto con los valores del campo de la anisotropía (H_K) calculados mediante la ecuación (Ec.III.8). En las curvas $M \text{ vs. } H$ a 5 K se puede observar en todos los casos, un comportamiento ferrimagnético (*insets* Figura III.31a-c) y en ningún caso se llega a alcanzar la saturación, siendo más importante este efecto en las muestras de menor tamaño de

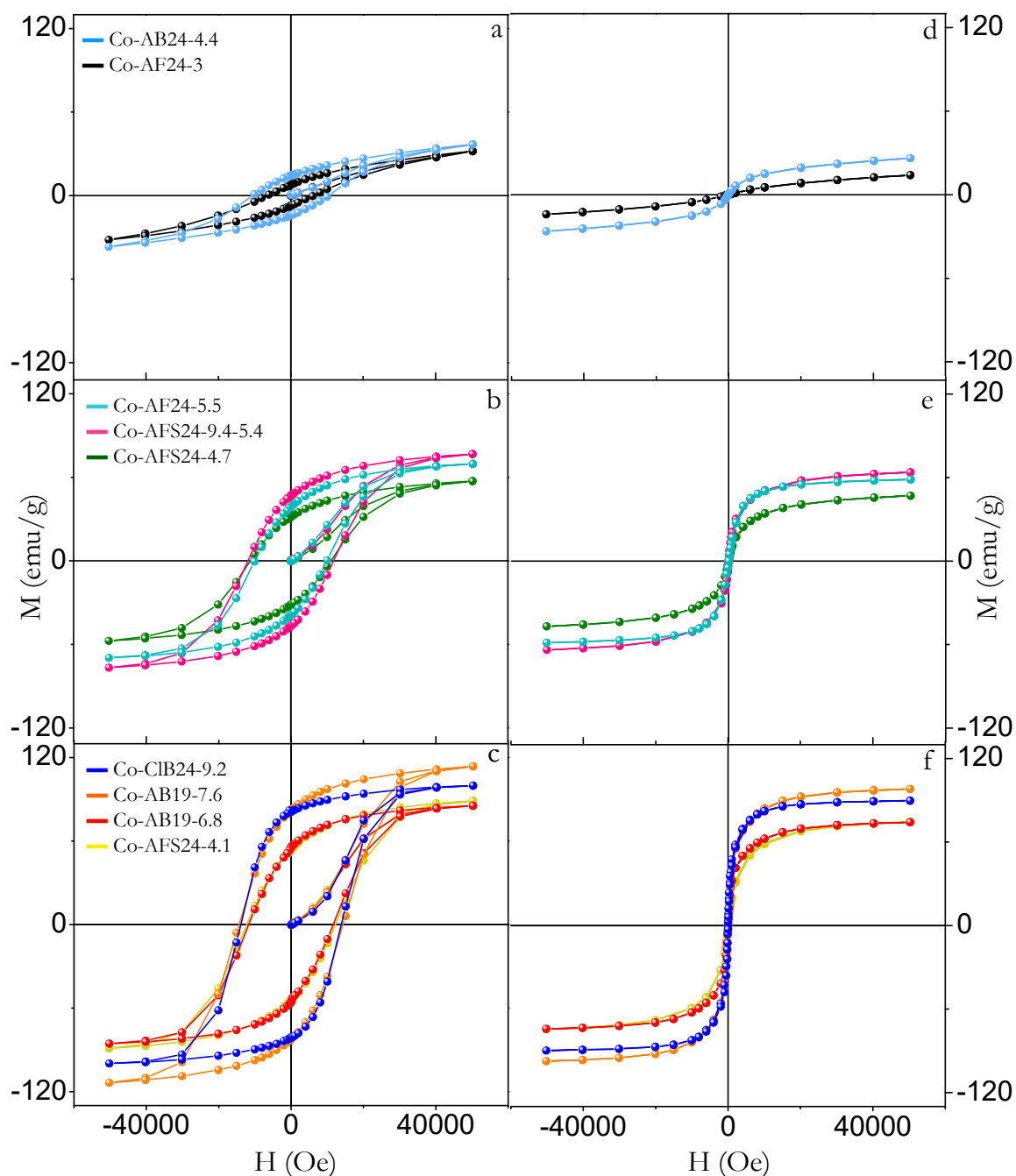


Figura III. 31. Curvas de magnetización frente al campo medidas a T=5 K (a-c) y a T=250K (d-f) de las muestras de composición CoFe₂O₄.

partícula (Figura III.31a). A partir de los ciclos de histéresis se han estimado los valores de campo coercitivo que se muestran en la Tabla III.6, y como se puede observar todas las muestras presentan valores de H_C muy elevados debido a la anisotropía intrínseca del Co²⁺. De manera general, los valores de campo coercitivo aumentan al aumentar el tamaño de partícula, aunque en la muestra Co-AF24-5.5 el valor de H_C es más bajo y en la muestra Co-AFS24-4.1 es más alto de lo que les correspondería por su tamaño medio de partícula. La magnetización en general

aumenta al aumentar el tamaño de partícula, aunque la muestra Co-AFS24-4.1 presenta valores de magnetización semejantes a la muestra Co-AB19-6.8 de mayor tamaño de partícula. Si se comparan los valores de $M_{S,5K}$ con el valor de magnetización de la ferrita $CoFe_2O_4$ *bulk* ($M_{0(CoFe_2O_4)}=3.7 \mu_B$ [67]), se puede observar que para todas las muestras $M_{S,5K} < M_0$, excepto en las muestras Co-AB19-7.6 y Co-ClB24-9.2. La magnetización puede variar con respecto a la del *bulk* en uno u otro sentido en función de cómo varíen los factores que afectan al número de portadores de momento acoplados, es decir, el grado de inversión y la capa superficial de espines cantedos.

En la Tabla III.7 se recogen los valores de magnetización a la saturación obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales a la ley de aproximación a la saturación (Ec.III.6). En las curvas de magnetización a 250 K (Figura III.31d-f) se puede observar que, en todos los casos, los valores de magnetización son inferiores a los registrados a 5K. Por otra parte, se ha calculado el valor del momento superparamagnético a 250K a partir de las curvas de inversa de la susceptibilidad en el rango de temperatura 240-300K (Ec. III.5). En la Tabla III.7 se recogen los valores de $\mu_{SP,250K}$ junto con los valores de campo a la saturación a 250K calculados ($H_{S,250K}$) a partir de la ecuación III.9. Como se puede observar, las curvas M vs. H adoptan forma de S típica del comportamiento superparamagnético en todos los casos, excepto en las muestras de menor tamaño de partícula (Co-AF24-3 y Co-AB24-4.4). En estas muestras, los puntos

Tabla. III. 9. Parámetros magnéticos a 250K de las muestras de $CoFe_2O_4$.

MUESTRA	$M_{S,250K}$	$\mu_{SP,250K}$		$H_{S,250K}$
	emu/g	μ_B	μ_B	Oe
Co-AF24-3	11.36	0.59	428	8700
Co-AFS24-4.1	79.63	3.13	1972	1888
Co-AB24-4.4	18.20	1.11	1636	2276
Co-AFS24-4.7	54.10	1.97	1794	2076
Co-AFS24-9.4-5.4	64.75	2.68	6378	584
Co-AF24-5.5	69.49	2.47	1986	1874
Co-AB19-6.8	90.14	3.12	5872	634
Co-AB19-7.6	118.1	4.13	10228	364
Co-ClB24-9.2	107.1	3.77	7770	479

$M_{S,250K}$: Magnetización a la saturación, $\mu_{SP,250K}$: momento superparamagnético, $H_{S,250K}$: campo a la saturación a 250K.

experimentales se aproximan a una línea recta creciente, lo que indica una importante contribución paramagnética, que está de acuerdo con los altos valores de campo a la saturación. Además, al disminuir el tamaño se observa que el momento superparamagnético disminuye y el campo a la saturación aumenta, lo que indica que a esa temperatura las partículas más pequeñas tienen una mayor contribución paramagnética.

III.2.1.3. Muestras de composición NiFe_2O_4

Las curvas de susceptibilidad magnética ZFC y FC e inversa de la susceptibilidad de las diferentes muestras se recogen en las Figuras III.32 (a-c) y III.32 (d-f) respectivamente. En la Figuras III.32 (a-c) se puede observar que los valores de susceptibilidad aumentan al aumentar el tamaño de partícula. En las muestras Ni-AF24-7.9-2.3, Ni-AB19-8a y Ni-AB19-8.6 se observa una temperatura de irreversibilidad próxima a la temperatura del máximo. Sin embargo, en las muestras Ni-AB19-8b y Ni-CIB24-15.3, la temperatura de irreversibilidad se encuentra en torno a 300K y en la muestra Ni-CIB24-11 debe ser mucho más alta, ya que las curvas ZFC y FC no convergen a la temperatura más alta de medida. Además, se observa que en la curva ZFC de la muestra Ni-CIB24-15.3 el máximo no está definido. En la Tabla III.8 se recogen los valores de temperatura de bloqueo estimados a partir del valor máximo de susceptibilidad de las curvas ZFC. Como se puede observar los valores de T_B aumentan al aumentar el tamaño de las partículas. Atendiendo a la forma de las curvas por debajo de la T_B , cabe destacar la forma creciente de los valores de susceptibilidad FC en el caso de la muestra

Tabla. III. 10. Parámetros magnéticos de las muestras de ferrita de níquel estabilizadas.

MUESTRA	T_B	$H_{C,5K}$	$M_{S,5K}$		K	H_K	$\mu_{SP,MAX}$
	K	Oe	emu/g	μ_B	$\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ ($\times 10^{-5}$)	Oe	μ_B ($\times 10^{-6}$)
Ni-AF24-7.9-2.3	18	260	19.06	0.80	5.5	10744	0.2
Ni-AB19-8a	21	160	60.59	2.54	4.9	3007	1.0
Ni-AB19-8b	26	200	72.82	3.06	6.2	3155	0.4
Ni-AB19-8.6	30	153	62.54	2.62	5.1	3010	9.1
Ni-CIB24-11	32	140	90.82	3.81	7.1	2915	2.3
Ni-CIB24-15.3	-	213	67.97	2.85	3.9	2126	-

T_B : Temperatura de bloqueo, $H_{C,5K}$: Campo coercitivo a 5K, $M_{S,5K}$: Magnetización a la saturación a 5K, K : Constante de anisotropía, H_K : campo de la anisotropía, $\mu_{SP,MAX}$: momento superparamagnético máximo.

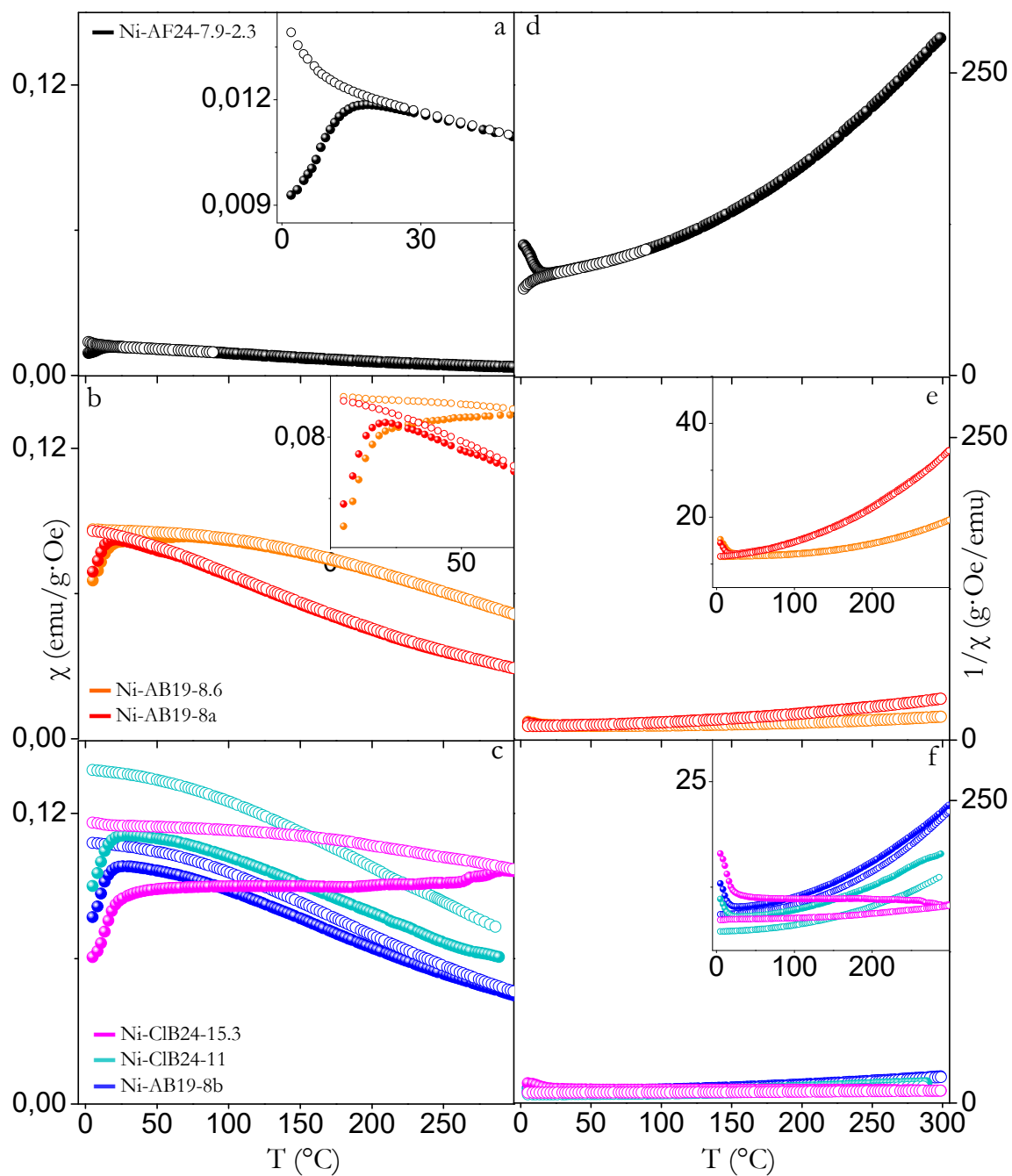


Figura III. 32. Susceptibilidad magnética ZFC y FC (a-c) e inversa de la susceptibilidad (d-f) de las muestras de composición NiFe_2O_4 .

Ni-AF24-7.9-2.3 (Figura III.32a), que indican ausencia de interacciones entre las partículas [54]. En las demás muestras, las interacciones entre partículas deben existir ya que se observa una tendencia hacia un valor constante de susceptibilidad en la curva FC al bajar la temperatura a partir de la temperatura de bloqueo.

Las distribuciones de barreras de energía ($-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$) se muestran en la Figura III.33. De manera general, los máximos de la curva derivada se desplazan a temperaturas mayores y se hacen más anchos al aumentar el tamaño de las partículas como en las muestras de ferrita de cobalto y magnetita. En el caso de la muestra Ni-AF24-7.9-2.3, en la que la distribución de tamaños es bimodal, se observa un primer máximo en torno a 7K y una pequeña anomalía en torno a 28K, que se puede atribuir a las partículas más pequeñas y a las más grandes respectivamente. Si se comparan las curvas de las muestras Ni-AB19-8a y Ni-AB19-8b, se observa que la distribución de barreras de energía es más ancha en el caso de la muestra Ni-AB19-8b. En ambas muestras el tamaño medio de partícula estimado por TEM es el mismo, sin embargo la distribución de tamaño de partícula es más ancha en la muestra Ni-AB19-8b, lo que está de acuerdo con lo observado en las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$. Sin embargo, teniendo en cuenta que la muestra Ni-AB19-8b presenta irreversibilidad en las curvas de susceptibilidad, es probable que, además de la distribución ancha de tamaño, las interacciones dipolares entre partículas sean también responsables de la anchura de la curva $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$. En el caso de la muestra Ni-CIB24-15.3 debe ocurrir algo semejante, ya que la distribución de barrera de energía también es muy ancha lo que indica una distribución ancha de tamaño de partícula. Sin embargo, el análisis de los resultados de TEM indican que la dispersión de tamaños no es suficientemente grande como para explicar la anchura de la curva $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$, por lo que este efecto se puede entender si las interacciones entre partículas son importantes en esta muestra.

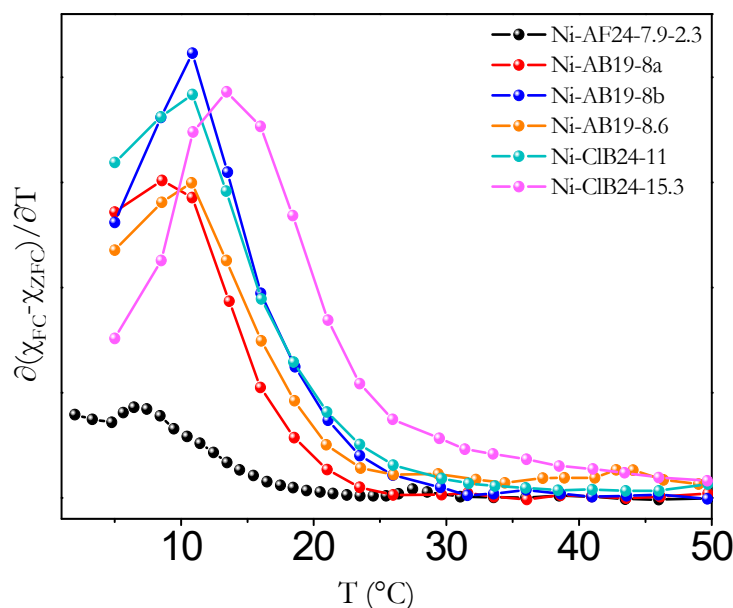


Figura III. 33. Curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ de las muestras de composición NiFe_2O_4 .

Las curvas de variación μ_{SP} vs. T correspondientes a las muestras de ferrita de níquel, obtenidas mediante la ecuación III.5 a partir de las curvas de $1/\chi$ vs. T (Figura III.32 d-f) se muestran en la Figura III.34 y los valores de momento superparamagnético máximo se recogen en la Tabla III.8. Si se comparan las curvas μ_{SP} vs. T de las muestras con tamaño de partícula en torno a 8 nm, se puede observar que la distribución de momento superparamagnético es más estrecha y el valor de $\mu_{SP, MAX}$ es mayor en el caso de la muestra Ni-AB19-8.6. Esto está de acuerdo con la distribución de tamaño de partícula más estrecha que se deduce de las micrografías de TEM en esta muestra (ver sección 3.1.2). Esto mismo justifica las diferencias que se observan al comparar

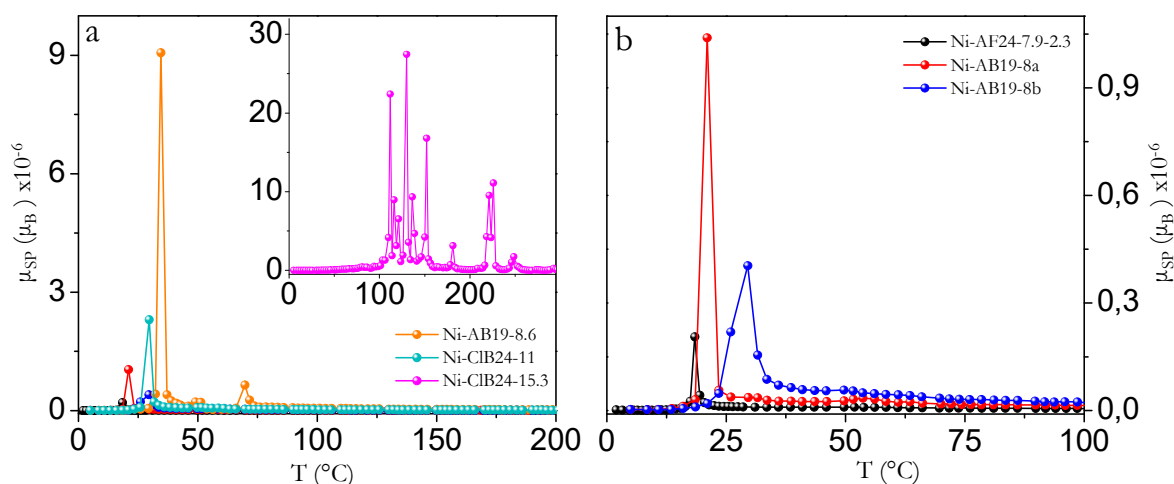


Figura III. 34. Distribución del momento superparamagnético con la temperatura de las muestras de composición NiFe_2O_4 .

las curvas μ_{SP} vs. T de las muestras Ni-AB19-8.6 con la muestra Ni-CIB24-11, es decir, el más bajo valor de $\mu_{SP, MAX}$ así como la distribución de momento superparamagnético más ancha en la muestra de 11 nm se debe en parte a una mayor dispersión en el tamaño. Además, en esta muestra, es probable que las interacciones dipolares entre partículas sean importantes, como sugiere la pronunciada irreversibilidad de las curvas ZFC y FC (Figura III.32c), de manera que pueden contribuir también al efecto observado en la distribución de μ_{SP} . En cuanto a la curva μ_{SP} vs. T correspondiente a la muestra Ni-CIB24-15.3 (*inset* Figura III.34a), se puede observar que el momento superparamagnético fluctúa con la temperatura. Teniendo en cuenta la forma de las curvas de susceptibilidad, este comportamiento se puede entender si las partículas de esta muestra se incorporan de forma progresiva desde el régimen de bloqueo al régimen superparamagnético en un amplio rango de temperatura.

Las curvas de magnetización frente al campo a 5K y 250K se muestran en las Figuras III.35a-b y III.35c-d respectivamente. En las curvas M vs. H a 5 K se puede observar que todas las muestras, excepto la muestra Ni-AF24-7.9-2.3 (Figura III.35a), alcanzan la saturación a campos

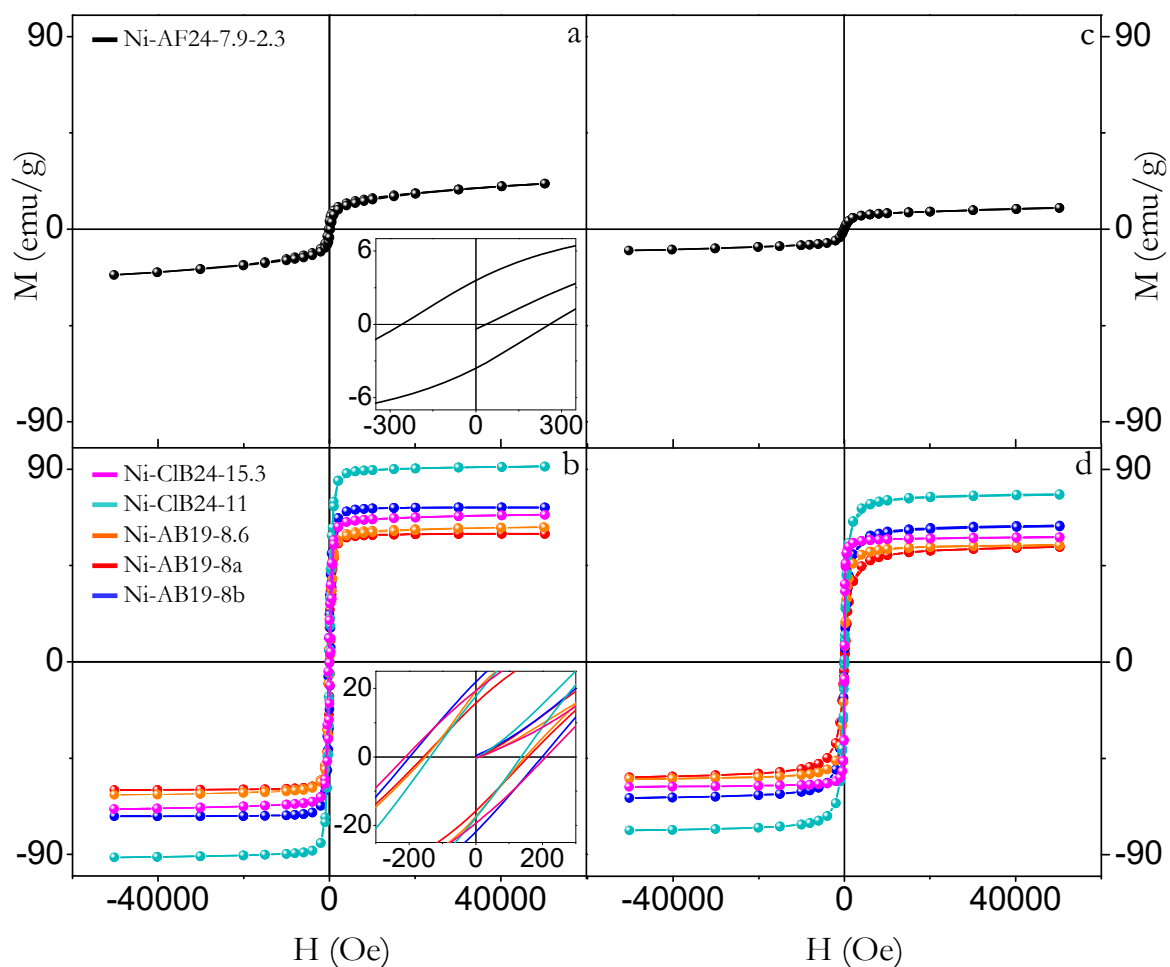


Figura III.35. Curvas de magnetización frente al campo medidas a 5 K (a y b) y a 250 K (c y d) de las muestras de composición NiFe_2O_4 .

aplicados relativamente bajos, lo que implica que la capa superficial no magnética debe ser muy delgada. La magnetización es semejante en las muestras Ni-AB19-8a, Ni-AB19-8b y Ni-AB19-8.6 como corresponde a su tamaño de partícula similar. Sin embargo, la muestra Ni-CIB24-15.3, de acuerdo con los valores de susceptibilidad, presenta una magnetización menor que la muestra Ni-CIB24-11. En todos los casos, se han calculado los valores de magnetización a las saturación y constante de anisotropía por ajuste de las curvas M vs. H a la ley de aproximación a la saturación (ec. III. 6) y los valores obtenidos se recogen en la Tabla III.8 juntos con los valores del campo de la anisotropía calculados a partir de la ecuación III. 8. Todas las muestras, excepto la muestra Ni-AF24-7.9-2.3, presentan valores de $M_{S,5K}$ más altos que la magnetización a la saturación de la ferrita de níquel *bulk* ($M_{0(\text{NiFe}_2\text{O}_4)} = 2.1 \mu_B$). Esto se puede deber a un grado de inversión menor que en el *bulk* que puede dar lugar a una magnetización más alta a pesar de la capa superficial de espines cantedos. Además, se observan en todos los casos bucles de histéresis (*insets* Figura III.35 a y b) típicos de un comportamiento ferrimagnético, con valores de campo coercitivo que se recogen en la Tabla III.8. La muestras Ni-AB19-8a, Ni-AB19-8.6 y

Ni-CIB24-11 tiene valores de H_C semejantes, al igual que las muestras Ni-AB19-8b y Ni-CIB24-15.3. El valor de H_C más alto corresponde a la muestra Ni-AF24-7.9-2.3. El que no se observe una variación regular del campo coercitivo con el tamaño en estas muestras, se puede explicar teniendo en cuenta dos efectos opuestos, las interacciones dipolares que dan lugar a una disminución del campo coercitivo, y al mismo tiempo, si varias partículas interactúan se comportan como una partícula de mayor tamaño, dando lugar a un aumento de H_C [68].

Del ajuste de los datos experimentales de las curvas de magnetización frente al campo a 250 K a la ley de aproximación a la saturación (ec. III.6), se han obtenido los valores de $M_{S,250K}$ que se recogen en la Tabla III.9. Se puede observar que, la magnetización de la muestra Ni-AF24-7.9-2.3 (Figura III.35b) disminuye bastante con respecto a la medida a 5K, y los datos experimentales se aproximan a una recta con pendiente distinta de cero, lo que indica cierta contribución paramagnética. En el resto de muestras, las curvas muestran la forma típica de S del comportamiento superparamagnético con valores de magnetización que han disminuido solo ligeramente con respecto a los valores medidos a 5K. Por otra parte, a partir de los datos experimentales de la curva de inversa de la susceptibilidad en el rango de temperatura entre 240 y 300K, se han obtenido los valores de momento superparamagnético 250K mediante la ecuación III.5. Los valores de $\mu_{SP,250K}$ junto con los valores del campo a la saturación a 250K calculados (ec.III.9) se recogen en la Tabla III.9. Como se puede observar, el momento superparamagnético a 250K aumenta y el campo a la saturación disminuye al aumentar el

Tabla. III. 11. Parámetros magnéticos a 250K de las muestras de $NiFe_2O_4$.

MUESTRA	$M_{S,250K}$		$\mu_{SP,250K}$	$H_{S,250K}$
	emu/g	μ_B	μ_B ($\times 10^{-3}$)	Oe
Ni-AF24-7.9-2.3	8.22	0.42	5.0	742
Ni-AB19-8a	58.06	2.26	6.7	553
Ni-AB19-8b	66.80	2.68	9.6	389
Ni-AB19-8.6	56.18	2.29	16.4	227
Ni-CIB24-11	81.01	3.28	11.4	326
Ni-CIB24-15.3	58.39	2.45	603	6

$M_{S,250K}$: Magnetización a la saturación, $\mu_{SP,250K}$: momento superparamagnético, $H_{S,250K}$: campo a la saturación a 250K.

tamaño de partícula, lo que quiere decir que, a esta temperatura, al aumentar el tamaño de partícula la contribución paramagnética es menor porque hay un menor número de partículas

en el régimen paramagnético. En el caso de la muestra Ni-CIB24-15.3, como se ha comentado previamente, tanto la forma de la curva ZFC como la anchura de la distribución de barreras de energía indican la presencia de interacciones dipolares entre partículas. Por tanto, a 250K no debe existir prácticamente contribución paramagnética porque muchas partículas no han entrado en el régimen superparamagnético a esa temperatura.

III.2.1.4. Muestras de composición ZnFe_2O_4

En las Figuras III.36 a-d y III.36e-h se muestran las curvas de susceptibilidad magnética ZFC y FC e inversa de la susceptibilidad respectivamente para cada una de las muestras. De manera general, se observa que, tanto los valores de susceptibilidad como la anchura del máximo de la curva ZFC, aumentan al aumentar el tamaño de partícula de manera análoga a las muestras de las demás composiciones discutidas anteriormente. Las temperaturas de bloqueo, estimadas a partir de los máximos en las curvas ZFC, se recogen en la Tabla III.10 y como se puede observar, los valores de T_B aumentan al aumentar el tamaño de partícula, aunque las muestras Zn-AFS24-4.4 y Zn-AB09-6.8 presentan valores de temperatura de bloqueo un poco más altos de lo que les correspondería por su tamaño de partícula. Esto se puede deber a que los valores de constante de anisotropía son algo más altos y/o a que las interacciones entre partículas sean

Tabla. III. 12. Parámetros magnéticos de las muestras de ferrita de zinc estabilizadas.

MUESTRA	T_B	$H_{C,5K}$	$M_{S,5K}$	K		H_K	$\mu_{SP,MAX}$
	K	Oe	emu/g	μ_B	$\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ ($\times 10^{-5}$)	Oe	$\frac{\mu_B}{(\times 10^{-5})}$
Zn-AF24-3.6	9.3	112	65.57	2.83	6.9	3973	0.4
Zn-AB24-4	10	110	40.86	1.76	1.7	1603	0.5
Zn-AFS24-4.4	19	200	77.32	3.34	5.9	2868	0.8
Zn-AF24-4.7	12	130	45.24	1.95	3.8	3150	2.8
Zn-AF24-5.4	20	126	72.2	3.11	6.1	3219	3.6
Zn-AB19-6	21	155	71.2	3.07	5.3	2809	2.7
Zn-AB09-6.8	32	170	82.8	3.58	8.3	3771	4.6
Zn-AFS24-8.3	31	225	79.9	3.45	3.9	1857	8.6
Zn-CIB24-9.4	36	190	95.4	4.12	8.6	3402	7.8

T_B : Temperatura de bloqueo, $H_{C,5K}$: Campo coercitivo a 5K, $M_{S,5K}$: Magnetización a la saturación a 5K, K : Constante de anisotropía, H_K : campo de la anisotropía, $\mu_{SP,MAX}$: momento superparamagnético máximo.

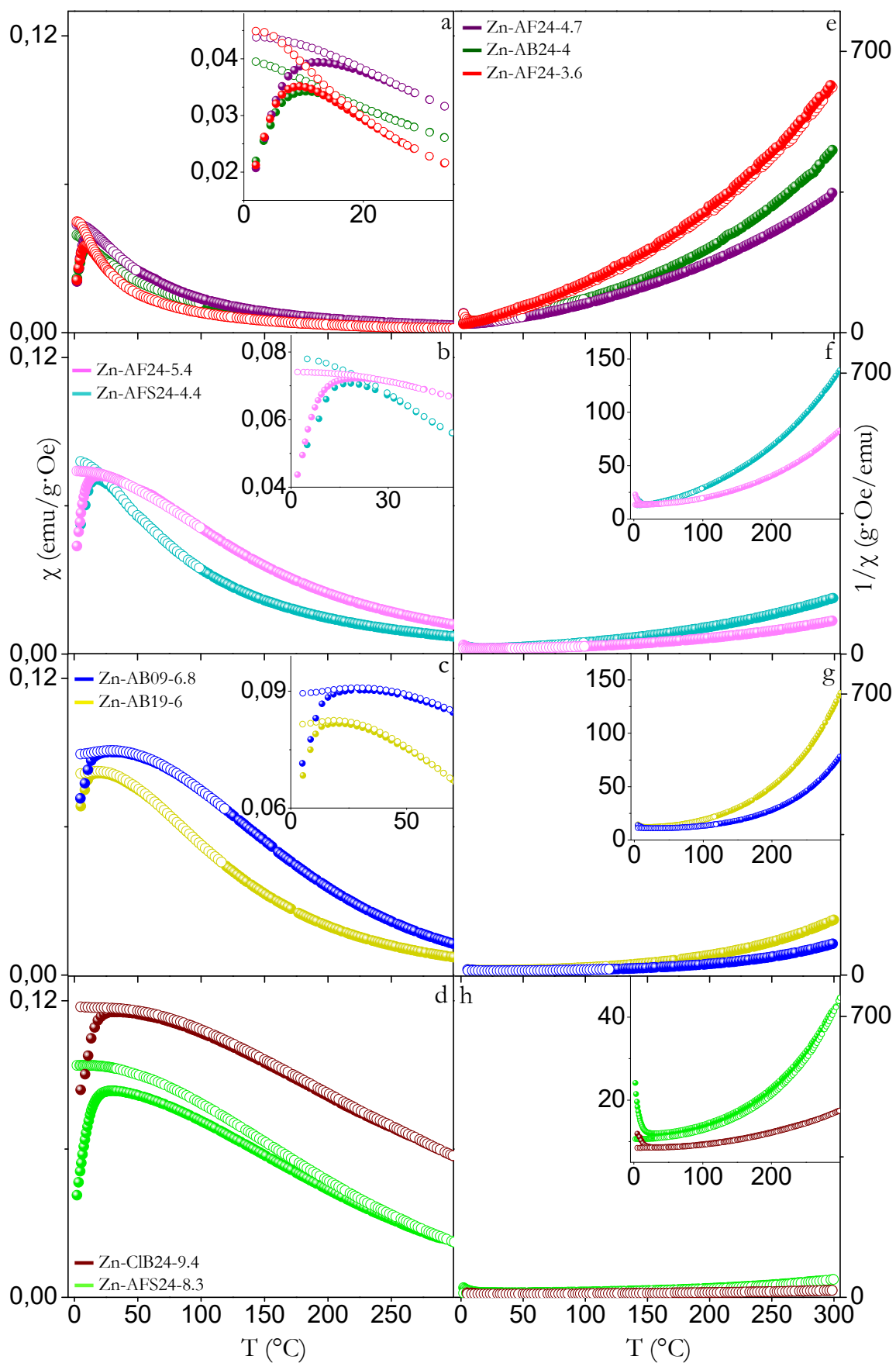


Figura III. 36. Susceptibilidad magnética ZFC y FC (a-d) e inversa de la susceptibilidad (e-h) de las muestras de composición ZnFe_2O_4 .

importantes. En todos los casos, salvo en la muestra Zn-AFS24-8.3, la diferencia entre la temperatura del máximo y la temperatura de irreversibilidad es pequeña. En esta muestra, la irreversibilidad de las curvas ZFC y FC indica una distribución ancha de tamaño de partícula, que está de acuerdo con la dispersión de tamaño observada en las micrografías TEM. Sin embargo, teniendo en cuenta que la divergencia entre las curvas de susceptibilidad es bastante grande en comparación con las demás muestras de ferrita de zinc, es probable que las interacciones dipolares entre partículas en esta muestra contribuyan también a que exista irreversibilidad en las curvas de susceptibilidad.

En cuanto a la forma de las curvas ZFC y FC para temperatura inferiores a la de bloqueo, se puede observar que en las muestras con tamaños de partícula pequeño (muestras Zn-AF24-3.6, Zn-AB24-4 y Zn-AF24-4.7), las curvas ZFC y FC divergen, y la curva FC tiende hacia valores más altos de susceptibilidad al bajar la temperatura. Esto sugiere que las interacciones entre las partículas no son importantes en estas muestras. Por el contrario, en el resto de las muestras las interacciones deben ser más importantes, ya que, para temperaturas inferiores a la de bloqueo la curva FC tiende a mantenerse constante.

En la Figura III.37 se muestran las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ que representan las distribuciones de barreras de energía. Los máximos de las curvas de las muestras con tamaños de partícula más

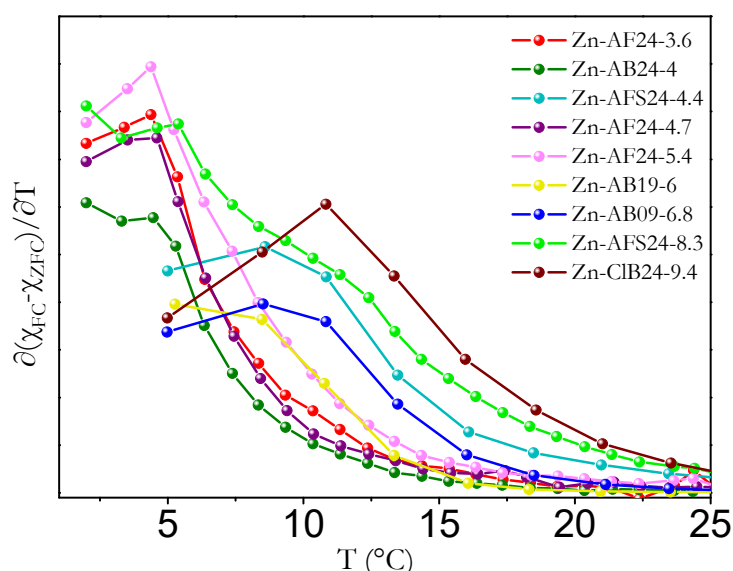


Figura III. 37. Curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ de las muestras de composición $ZnFe_2O_4$.

pequeños, parecen ser más estrechos, mientras que las muestras con tamaño mayor, presentan máximos anchos que se extienden a temperaturas mayores a medida que aumenta el tamaño de las partículas. La muestra Zn-AFS24-4.4, presenta una distribución de barrera de energía muy ancha, que no se puede justificar con una distribución ancha de tamaño ya que los resultados de

TEM indican una dispersión pequeña en el tamaño de las partículas, de manera que es probable que las interacciones dipolares entre partículas sean las responsables de este efecto.

En la Figura III.38 se muestran las curvas de variación del momento superparamagnético con la temperatura de las muestras de ferrita de zinc, obtenidas a partir de las curvas de inversa de la susceptibilidad (III.36e-h) mediante la ecuación III.5, y en la Tabla III.10 se recogen los valores de momento superparamagnético máximo. De manera general, se puede observar que

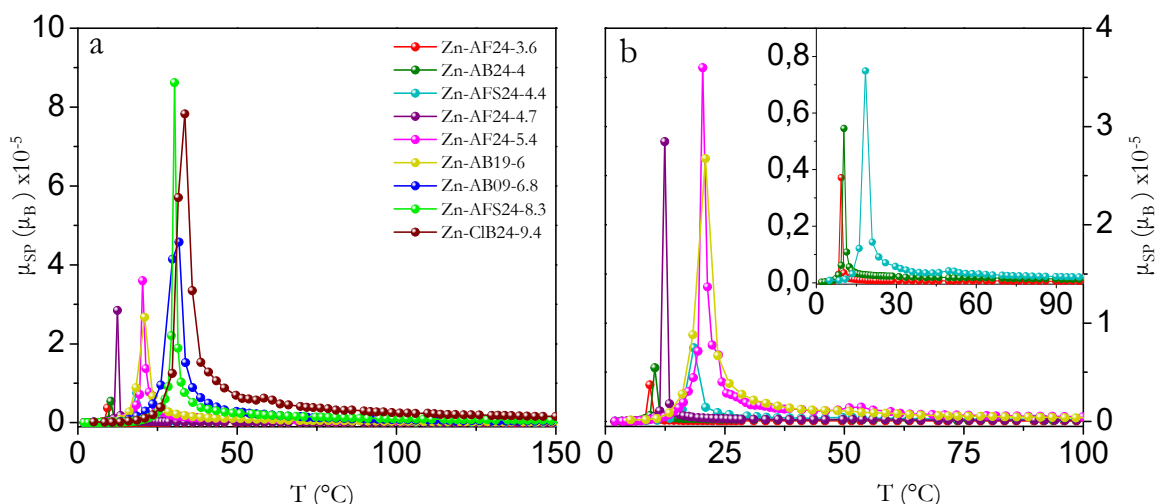


Figura III. 38. Distribución del momento superparamagnético con la temperatura de las muestras de composición ZnFe_2O_4 .

al aumentar el tamaño de las partículas aumenta el valor de $\mu_{\text{SP,MAX}}$ así como la anchura de la distribución del momento superparamagnético con la temperatura. Esto está de acuerdo con lo observado en las distribuciones de barreras de energía que también se ensanchan al aumentar el tamaño, lo que indica una dispersión mayor en el tamaño cuando las partículas son más grandes, como indican también los resultados de TEM. Sin embargo, se puede observar que tanto la muestra Zn-AB09-6.8 como la muestra Zn-AFS24-4.4 presentan curvas μ_{SP} vs. T más anchas de lo que les correspondería por su tamaño, lo que indica distribuciones anchas de tamaño en ambas muestras, pero este hecho no se refleja en las micrografías TEM. Por lo tanto, es probable que las interacciones dipolares entre partículas sean también, en este caso, las responsables de este efecto.

Las curvas de magnetización frente al campo aplicado (M vs. H) a 5 y 250 K se muestran en las Figuras III.39a-c y III.39d-f respectivamente. En las curvas medidas a 5 K se puede observar, en todos los casos, una histéresis típica del comportamiento ferrimagnético (*insets* Figura III.39a-c), con valores de campo coercitivo que se recogen en la Tabla III.10. De manera general, los valores de H_C aumentan al aumentar el tamaño de partícula, aunque las muestras Zn-AFS24-4.4 y Zn-AFS24-8.3 presentan campos coercitivos más altos que los que les correspondería por su tamaño. Los valores de magnetización a la saturación ($M_{s,5K}$) y constante de anisotropía (K), se

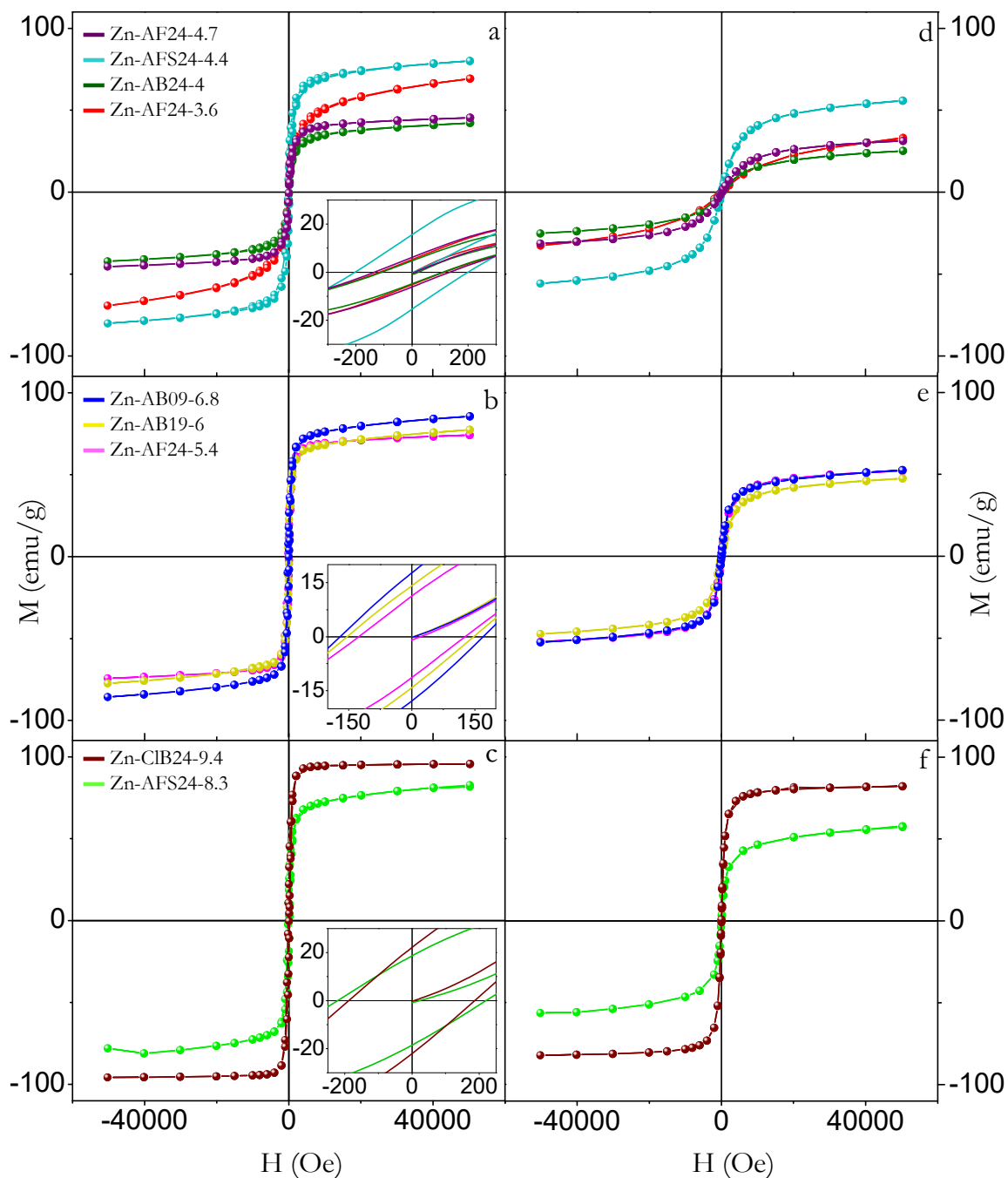


Figura III. 39. Curvas de magnetización frente al campo medidas a 5 K (a-c) y a 250K (d-f) de las muestras de composición ZnFe₂O₄.

han obtenido a partir del ajuste de los datos experimentales de la curva M vs. H a 5K a la ley de aproximación a la saturación (ecuaciones III.6 y III.7) y los valores se recogen en la Tabla III.10, junto con los valores del campo de la anisotropía (H_K) calculados (ec. III.8). La magnetización aumenta al aumentar el tamaño de partícula, y de manera en general, se alcanza la saturación a campos magnéticos más bajos a medida que aumenta el tamaño. Sin embargo, en el caso de la muestra Zn-AF24-3.6 no se alcanza la saturación ni a los más altos campos aplicados (Figura III.39a). La ferrita de zinc *bulk*, aunque idealmente debería tener una magnetización nula, tiene un valor de $0.4 \mu_B$ debido a que presenta cierto grado de inversión [67]. Si se compara este valor con los valores de magnetización a la saturación de las diferentes muestras, se observa que en todos los casos son más altos, lo que debe estar relacionado con el grado de inversión que afecta al número de portadores de momento acoplados y hacen variar la magnetización. Además, se puede observar que, tanto la muestra Zn-AF24-3.6 como la muestra Zn-AFS24-4.4, presentan valores de magnetización más altos que los que les correspondería por su tamaño de partícula.

Tabla. III. 13. Parámetros magnéticos a 250K de las muestras de $ZnFe_2O_4$.

MUESTRA	$M_{S,250K}$	$\mu_{S,250K}$		$H_{S,250K}$
	emu/g	μ_B	μ_B	Oe
Zn-AF24-3.6	23.64	1.43	626	5945
Zn-AB24-4	23.52	1.09	794	4690
Zn-AFS24-4.4	64.22	2.41	987	3773
Zn-AF24-4.7	38.16	1.35	688	5409
Zn-AF24-5.4	56.55	2.25	1894	1965
Zn-AB19-6	51.26	2.05	1009	3691
Zn-AB09-6.8	52.48	2.27	1714	2172
Zn-AFS24-8.3	55.84	2.50	3732	998
Zn-CIB24-9.4	91.92	3.55	9518	391

$M_{S,250K}$: Magnetización a la saturación, $\mu_{SP,250K}$: momento superparamagnético, $H_{S,250K}$: campo a la saturación a 250K.

Esto puede estar relacionado con un mayor grado de inversión en estas muestras o con un espesor de la capa superficial de espines cantedos menor.

Se ha realizado el ajuste de los datos experimentales de las curvas de magnetización frente al campo a 250 K (Figura III.39d-f) a la ley de aproximación a la saturación, obteniéndose los

valores de magnetización a la saturación que se recogen en la Tabla III.11. Como se puede observar, en todas las muestras la magnetización disminuye notablemente con respecto a las curvas registradas a 5K, aunque en las muestras Zn-AFS24-4.4 y Zn-CIB24-9.4 esta disminución no es tan grande. Por otra parte, a partir de los datos experimentales de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura, se ha calculado el momento superparamagnético a 250K ($\mu_{SP,250K}$) mediante la ecuación III.5 en el rango de temperatura comprendido entre 240 y 300K. En la Tabla III.11 se recogen los valores de $\mu_{SP,250K}$ y campo a la saturación a 250K ($H_{S, 250K}$) calculado a partir de la ecuación III.9. En todos los casos, se puede observar que las curvas M vs. H mantienen la forma de S típica del comportamiento superparamagnético, excepto en las muestras de menor tamaño de partícula (Figura III.39d muestras Zn-AF24-3.6, Zn-AB24-4 y Zn-AF24-4.7) en las que los datos experimentales se aproximan a una recta creciente, lo que indica una importante contribución paramagnética. A esa temperatura, al disminuir el tamaño de las partículas, disminuye el valor de momento superparamagnético y aumenta el valor de campo a la saturación, lo que está de acuerdo con un mayor número de partículas en el estado paramagnético en estas muestras.

III.2.2. Factores que afectan a las propiedades magnéticas

III.2.2.1. Efecto del tamaño de partícula en la susceptibilidad y magnetización

En partículas monodominio, la magnetización y por tanto la susceptibilidad, dependen del número de portadores de momento acoplados. Como es sabido, los espines de la superficie están cantedados y no contribuyen al momento total de la partícula [69], de tal manera que, cuando decrece el tamaño de partícula, disminuye la magnetización ya que aumenta la relación superficie/volumen. Además, la proporción de portadores de momento acoplados también depende de la distribución catiónica. En las espinelas inversas (FeFe_2O_4 , CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4), el grado de inversión varía de forma poco significativa con el tamaño de partícula [48], por lo tanto, el factor que puede determinar el comportamiento magnético debe ser la capa superficial desordenada, que es más importante a medida que las partículas son más pequeñas. En la magnetita y en las ferritas de cobalto y níquel la susceptibilidad magnética debe aumentar al aumentar el tamaño como indica la tendencia general observada en estas muestras. Sin embargo, en una espinela normal, como es la ferrita de zinc, el grado de inversión aumenta al disminuir el tamaño [3], [49], [52] dando lugar a un aumento del número de portadores de momento acoplados que aumentan la magnetización. Por lo tanto, en las nanopartículas de ZnFe_2O_4 , el comportamiento magnético se ve afectado por dos factores que hacen variar la magnetización de manera contraria cuando disminuye el tamaño de partícula. Cuando el tamaño de partícula decrece, la magnetización disminuye porque disminuye el número de portadores de momento acoplados por efecto de la capa superficial desordenada, pero a este efecto se opone el aumento de magnetización porque aumenta el grado de inversión. En general, en las muestras de ferrita de zinc, la susceptibilidad y la magnetización aumentan al aumentar el tamaño, lo que parece indicar que es menos importante la variación en el grado de inversión.

Además, de manera general, se ha observado que los valores de magnetización para las muestras de magnetita son menores que el valor de magnetización del *bulk* ($M_0(\text{MFe}_2\text{O}_4)$), mientras que en las muestras de ferrita de níquel y ferrita de zinc, estos valores son mayores que el correspondiente al *bulk*. En el caso de la ferrita de cobalto, los valores de magnetización son más altos en algunas muestras y en otras son más bajos que el correspondiente al *bulk*. Estas diferencias se pueden entender debido a un grado de inversión distinto al del *bulk* y/o a la existencia de la capa superficial de espines cantedados. Teniendo en cuenta los valores de grado de inversión estimados mediante Espectroscopía Raman, se ha calculado un valor de magnetización del *bulk* corregido (M_{0x}) para cada una de las muestras y los valores se recogen en la Tabla III12. Debido a que no se dispone de datos experimentales de x para todas las muestras, para el cálculo de M_{0x} en las muestras de ferrita de níquel y ferrita de cobalto se ha

tenido en cuenta un grado de inversión medio, ya que en las espinelas inversas el grado de inversión no varía mucho con el tamaño. Las muestras resaltadas en negrita en la Tabla III.12 corresponden a las muestras en las que se ha estimado el grado de inversión mediante Espectroscopía Raman.

En el caso de las muestras de magnetita, la oxidación parcial de la superficie es muy rápida, por lo que no ha sido posible la estimación del grado de inversión mediante Espectroscopía Raman, aunque de los espectros se puede deducir que los valores de x deben ser próximos a los del *bulk*. Por lo tanto, para el cálculo de la magnetización del *bulk* corregida se ha tenido en cuenta un grado de inversión entre 0.9 y 1. En el caso de las muestras de ferrita de zinc, el grado de inversión varía de manera más apreciable con el tamaño, como se deduce de los espectros Raman y de los resultados de trabajos previos [3], [50]. Además, el grado de inversión se ve enormemente afectado por el método de síntesis [70]–[72], por lo tanto, para el cálculo de M_{0x} en estas muestras se han utilizado los valores de $x=0.43$ para las muestras con $D_{TEM}<5\text{nm}$ y $x=0.35$ para las muestras con tamaños de partícula mayor. Por otra parte, de las muestras que presentan una distribución de tamaño bimodal, sólo se ha considerado la muestra de ferrita de níquel Ni-AF24-6.3-2.4, ya que en esta muestra se ha estimado el grado de inversión medio por Espectroscopía Raman.

A partir de los valores de magnetización a la saturación a 5K ($M_{S,5K}$) y de magnetización del *bulk* teniendo en cuenta el grado de inversión (M_{0x}), se ha calculado mediante la ecuación III.10 [73] el espesor de la capa superficial desordenada (t_{calc}) que no contribuye a la magnetización y los valores se recogen en la Tabla III.12.

Con objeto de comprobar la existencia de una capa desordenada en la superficie de las partículas, se ha realizado microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) en algunas muestras. En la Figura III.40 se recogen las micrografías correspondientes a las muestras de ferrita de cobalto Co-AB24-4.4 (Figura III.40a) y Co-AB19-6.8 (Figura III. 40c), y a las muestras de ferrita de zinc Zn-AF24-4.7 (Figura III. 40b) y Zn-AB19-6 (Figura III. 40d). En todas las muestras se puede observar que la continuidad de los planos cristalográficos no llega hasta el límite de la partícula, lo que indica un desorden superficial. A partir de las micrografías, se ha medido el espesor de la capa superficial desordenada t_{TEM} (delimitada mediante flechas) en cada una de las muestras. En las muestras Co-AB24-4.4 y Zn-AF24-4.7 el espesor se encuentra entre 0.4 y 0.5 nm, y en las muestras Co-AB19-6.8 y Zn-AB19-6 se encuentra entre 0.2 y 0.1 nm. En la Tabla III.12 se puede observar que, en las cuatro muestras, los valores de espesor calculados a partir de los valores de magnetización (t_{calc}) son consistentes con los valores de espesor medidos mediante HRTEM (t_{TEM}).

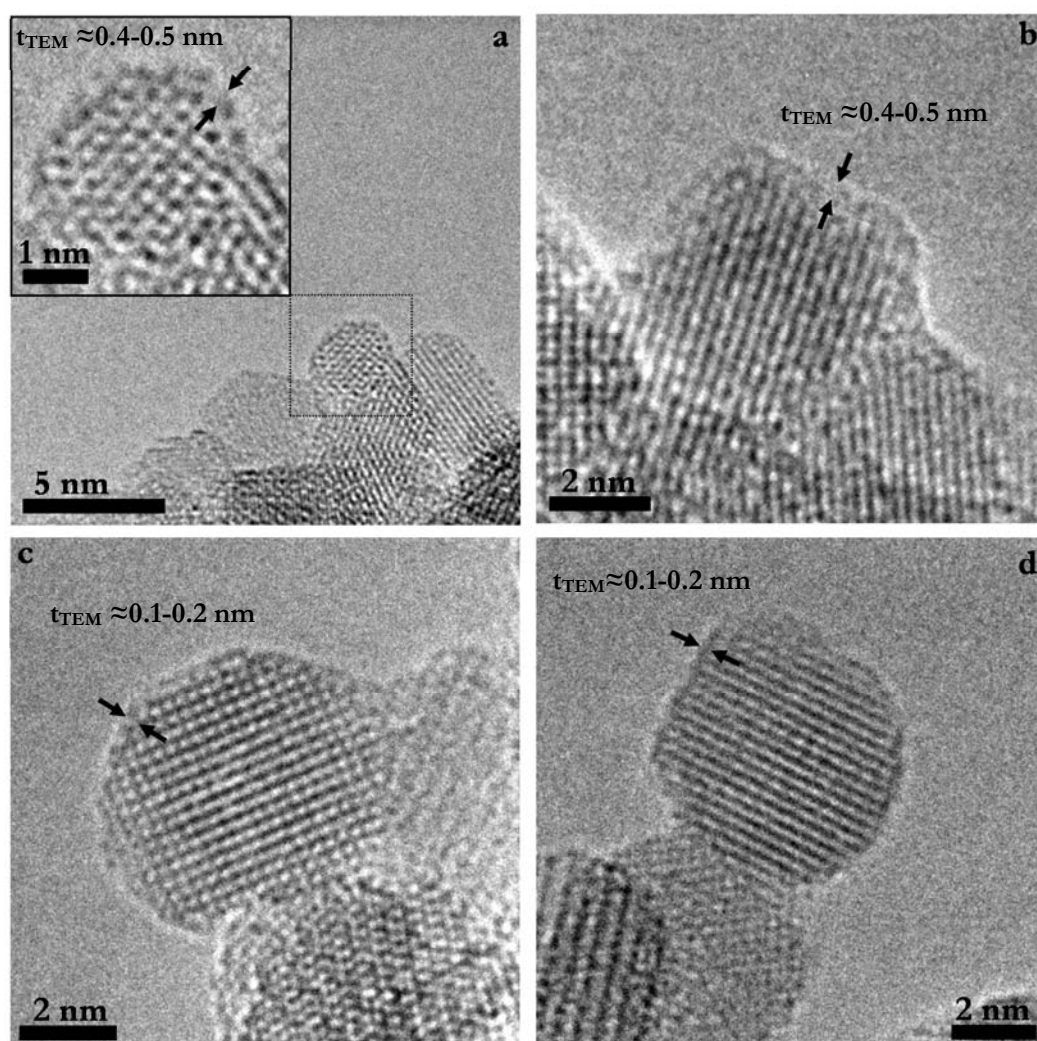


Figura III. 40. Imágenes HRTEM de las muestras Co-AB24-4.4 (a), Co-AB19-6.8 (c), Zn-AF24-4.7 (b) y Zn-AB19-6 (d)

En las muestras de magnetita, los valores de magnetización son más bajos que los correspondientes a la magnetita *bulk* y los valores de espesor de la capa superficial desordenada calculados teniendo en cuenta un grado de inversión de entre 1 y 0.9, son bastante grandes en las muestras Fe-AB19-7 y Fe-ClB24-11.8 para su tamaño de partícula medio. Sin embargo, en la muestra Fe-AF24-4.4, t_{calc} es de 0.5 nm lo que está de acuerdo con los espesores observados mediante HRTEM en las muestras de ferrita de zinc y ferrita de cobalto con un tamaño de partícula semejante. El hecho de que en las otras dos muestras de magnetita el valor de t_{calc} sea tan alto, podría deberse a una oxidación parcial de la superficie que contribuya a aumentar el espesor de la capa superficial desordenada haciendo disminuir la magnetización, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los espectros Raman en las muestras de magnetita.

Tabla. III. 14. Valores de espesor t de la capa superficial desordenada calculados teniendo en cuenta el grado de inversión estimado mediante Espectroscopía Raman.

MUESTRAS	x	M_{0x}	$M_{S,5K}$	t_{calc}	MUESTRAS	x	M_{0x}	$M_{S,5K}$	t_{calc}
		μ_B	μ_B	nm			μ_B	μ_B	nm
Fe-AF24-4.4	0.9	4.2	1.26	0.5	Ni-AF24-7.9-2.3	0.78	3.32	0.8	0.3-1
Fe-AB19-7	0.9	4.2	1.70	0.7	Ni-AB19-8a	0.75	3.5	2.54	0.4
Fe-CIB24-11.8	0.9	4.2	3.40	0.4	Ni-AB19-8b	0.75	3.5	3.06	0.2
Co-AF24-3	0.7	4.2	1.34	0.3	Ni-AB19-8.6	0.75	3.5	2.62	0.4
Co-AFS24-4.1	0.71	4.16	3.74	0.07	Ni-CIB24-11	0.71	3.74	3.81	-
Co-AB24-4.4	0.76	3.96	1.55	0.5	Ni-CIB24-15.3	0.75	3.5	2.85	0.5
Co-AFS24-4.7	0.7	4.2	2.41	0.3	Zn-AF24-3.6	0.43	4.3	2.83	0.2
Co-AF24-5.5	0.7	4.2	2.93	0.3	Zn-AB24-4	0.43	4.3	1.76	0.4
Co-AB19-6.8	0.68	4.28	3.59	0.2	Zn-AFS24-4.4	0.43	4.3	3.34	0.2
Co-AB19-7.6	0.7	4.2	4.78	-	Zn-AF24-4.7	0.43	4.3	1.95	0.4
Co-CIB24-9.2	0.7	4.2	4.19	0	Zn-AF24-5.4	0.35	3.5	3.11	0.1
$M_0(FeFe_2O_4)=4.1 \mu_B$	$M_S = M_{0x} \left[1 - \left(\frac{6t_{calc}}{D_{TEM}} \right) \right]$ (ec. III.10)				Zn-AB19-6	0.35	3.5	3.07	0.1
$M_0(CoFe_2O_4)=3.7 \mu_B$					Zn-AB09-6.8	0.35	3.5	3.58	-
$M_0(NiFe_2O_4)=2.1 \mu_B$					Zn-AFS24-8.3	0.35	3.5	3.45	0.02
$M_0(ZnFe_2O_4)=0.4 \mu_B$					Zn-CIB24-9.4	0.35	3.5	4.12	-

x: grado de inversión, M_0 : magnetización del *bulk* [38], [67], M_{0x} : magnetización del bulk teniendo en cuenta el grado de inversión, $M_{S,5K}$: Magnetización a la saturación a 5K, t_{calc} : espesor de capa superficial calculado.

En lo que respecta a las muestras de composición $CoFe_2O_4$, de manera general la susceptibilidad (y magnetización) siguen un orden decreciente con la disminución del tamaño de partícula. Teniendo en cuenta que el grado de inversión en la ferrita de cobalto no varía mucho con el tamaño, el hecho de que la magnetización disminuya al disminuir el tamaño de partícula se debe en principio, a que según decrece el tamaño de las partículas debe aumentar el número de espines cantedos que forman la capa superficial no-magnética, dando lugar a un menor número de momentos acoplados. En las muestras en las que $M_{S,5K} < M_{0x}$, se obtienen valores de t_{calc} que están de acuerdo con los valores observados mediante TEM lo que justifica los valores experimentales de magnetización. En la muestra Co-AFS24-4.1 el valor de magnetización ($M_{S,5K}=3.74 \mu_B$) es igual al valor de la ferrita de cobalto *bulk* totalmente inversa. Además, esta muestra presenta valores de susceptibilidad muy altos para su tamaño de partícula. Teniendo en cuenta que el grado de inversión estimado a partir del espectro Raman para esta muestra es de 0.76, el valor calculado de la capa de espines cantedos en la superficie de las partículas es muy pequeño ($t_{calc}=0.07$ nm) en comparación con el espesor observado en las

imágenes de HRTEM para partículas de en torno a 4 nm ($t_{\text{TEM}}=0.4\text{-}0.5$ nm). Por otra parte, la muestra de ferrita de cobalto de mayor tamaño de partícula (Co-CIB24-9.2) presenta un valor de magnetización a la saturación igual que el del *bulk* teniendo en cuenta un grado de inversión de 0.7, de manera que se obtiene un espesor de capa superficial desordenada nulo. Esto mismo ocurre en la muestra Co-AB19-7.6, que presenta un valor de magnetización mucho más alto que el correspondiente al *bulk* teniendo en cuenta un grado de inversión de 0.7 y el espesor calculado es prácticamente nulo. Estos resultados parecen indicar que tanto en la muestra Co-AFS24-4.1 como en las muestras Co-AB19-7.6 y Co-CIB24-9.2, los altos valores de magnetización se pueden deber a que la capa superficial no magnética realmente es pequeña o a que el grado de inversión sea menor que el considerado.

En las muestras de ferrita de níquel, la magnetización y la susceptibilidad aumentan al aumentar el tamaño, excepto en la muestra Ni-CIB24-15.3, de acuerdo con el aumento del número de portadores de momento acoplados al aumentar el tamaño de partícula. En cuanto a los valores de $M_{\text{S},5\text{K}}$, todas las muestras, excepto la muestra Ni-AF24-7.9-2.3, presentan una magnetización a la saturación más alta que la correspondiente a partículas de NiFe_2O_4 *bulk*, lo que indica que el grado de inversión debe ser menor que el del *bulk*. A partir de los valores de $M_{\text{S},5\text{K}}$ y de $M_{0\text{x}}$ calculados teniendo en cuenta un grado de inversión medio de 0.75, se han calculado para las muestras Ni-AB19-8a, Ni-AB19-8b, Ni-AB19-8.6 y Ni-CIB24-15.3 los espesores de capa desordenada que aparecen en la Tabla III.12. Como se puede observar, los espesores calculados en estas muestras son demasiado altos, ya que son semejantes a los observados mediante HRTEM pero para partículas mucho más pequeñas. Es probable que en estas muestras, el grado de inversión sea mayor que 0.75 y por tanto que los espesores reales sean más pequeños. Por otra parte, el alto valor de magnetización de la muestra Ni-CIB24-11 en comparación con las demás muestras, se puede deber en parte al bajo grado de inversión ($x=0.71$), que daría lugar a un mayor número de momentos acoplados que hacen aumentar la magnetización con respecto al *bulk*. En lo que respecta a la muestra Ni-AF24-7.9-2.3, el valor de $M_{\text{S},5\text{K}}$ es mucho más bajo que el valor de magnetización de la ferrita de níquel *bulk*, y también más bajo que el valor de magnetización del *bulk* corregido teniendo en cuenta el grado de inversión estimado por espectroscopía Raman. Como en esta muestra la distribución de tamaños es bimodal, el comportamiento magnético debe ser el resultado de la presencia de partículas de dos tamaños muy diferentes. En las imágenes de TEM (sección 3.1.2) se observa una mayor proporción de partículas del tamaño más pequeño (2.3 nm), que podrían dar lugar a una disminución de la magnetización. El espesor de capa superficial desordenada calculado para ese tamaño es de 0.3 nm, por lo que para ese tamaño de partícula el número de portadores de

momentos acoplados debe ser muy bajo. Sin embargo, en las muestras con una distribución de tamaño de partícula bimodal no se puede medir de manera cuantitativa la proporción de partículas de cada tamaño, de forma que es difícil atribuir a uno u otro tamaño este comportamiento magnético.

En cuanto a las muestras de ferrita de zinc, en todos los casos la magnetización es mucho más alta que la que corresponde al comportamiento antiferromagnético del *bulk* y sigue un orden creciente con el tamaño de partícula. Se ha observado que de las muestras con tamaños de partícula en torno a 4 nm, la susceptibilidad y por tanto la magnetización a baja temperatura es más alta en el caso de Zn-AFS24-4.4 y Zn-AF24-3.6. La magnetización a la saturación más baja de las muestras Zn-AB24-4 y Zn-AF24-4.7 se puede justificar con un espesor de la capa superficial desordenada de 0.4 nm que está de acuerdo con lo observado mediante HRTEM. Sin embargo, en las muestras Zn-AF24-3.6 y Zn-AFS24-4.4, teniendo en cuenta un grado de inversión de 0.43, el valor de t_{calc} es de 0.2 nm en ambas muestras, lo que justificaría un mayor número de momentos acoplados que dan lugar a un aumento de la magnetización. Por otra parte, en las muestras en las que $D_{\text{TEM}} > 5\text{nm}$, del cálculo de t_{calc} asumiendo un grado de inversión de 0.35, que corresponde al grado de inversión estimado a partir de Raman para la muestra Zn-AB19-6, se deduce que tanto en esta muestra como en la muestra Zn-AF24-5.4, el espesor de la capa superficial desordenada es de 0.1 nm, lo que está de acuerdo con el espesor observado mediante HRTEM en partículas de tamaño semejante. Sin embargo, en las muestras Zn-AB0.9-6.8, Zn-AFS24-8.3 y Zn-CIB24-9.4, para justificar los valores de magnetización experimentales asumiendo un grado de inversión de 0.35, los espesores de la capa desordenada deben ser prácticamente nulos. Los altos valores de magnetización en estas muestras se podrían entender si el grado de inversión es mayor de 0.35, o bien si efectivamente los espesores de la capa superficial no-magnética son muy pequeños.

Por otra parte, se ha observado que hay muestras que no llegan a alcanzar la saturación a 5K a los más altos campos aplicados. Esto ocurre en todas las muestras de ferrita de cobalto, aunque de manera más significativa en las muestras de menor tamaño de partícula (Co-AF24-3 y Co-AFS24-4.1, ver Figura III.31a). Tampoco alcanzan la saturación la muestra Zn-AF24-3.6 (Figura III.39a) de ferrita de zinc o la muestra Ni-AF24-7.9-2.3 (Figura III.35a) de ferrita de níquel. Si no se llega a alcanzar la saturación, se puede deber a una contribución paramagnética debida principalmente a dos tipos de espines canteados. Los espines de la superficie que por tensiones geométricas no se pueden alinear o los espines del interior de la partícula, que debido al débil campo molecular que describe su acoplamiento, se ven perturbados por los espines canteados de la superficie de forma que hacen falta campos más altos para conseguir la saturación [64].

Por lo tanto, en el caso de las muestras Zn-AF24-3.6, Co-AF24-3 y Co-AFS24-4.1, el que no alcancen la saturación es debido al pequeño tamaño de partícula, ya que la capa superficial de espines cantedos es grande en comparación con el núcleo ordenado y el campo aplicado no es capaz de orientar el momento total de la partícula. En el caso de la muestra de ferrita de níquel Ni-AF24-7.9-2.3, aunque la distribución de tamaño es bimodal, debe ocurrir algo semejante. Como se ha comentado previamente, en esta muestra existe un mayor número de partículas de en torno a 2 nm, por lo que es probable que las partículas más pequeñas sean las responsables de que en esta muestra no se alcance la saturación a los más altos campos aplicados.

III.2.2.2. Factores que afectan a la Temperatura de bloqueo

La temperatura de bloqueo, es la temperatura a la cual la energía térmica es capaz de vencer la barrera de anisotropía, dando lugar a la fluctuación de los momentos que son responsables del comportamiento superparamagnético de las partículas cuando son suficientemente pequeñas. La temperatura de bloqueo depende directamente del volumen magnético efectivo (ecuación I.11), que puede coincidir o no con el volumen real de la partícula dependiendo de las interacciones. Cuando este volumen efectivo aumenta, T_B aumenta. Además, la temperatura de bloqueo también depende de la constante de anisotropía (K). De los distintos tipos de anisotropía que contribuyen a la anisotropía magnética total, los más importantes a considerar son la anisotropía superficial, que se debe a los espines cantedos de la superficie, y la anisotropía del *core*, que depende de la anisotropía intrínseca de los cationes formadores de la ferrita así como de su distribución en la estructura. En lo que se refiere a la anisotropía superficial, aumenta al disminuir el tamaño, debido a la importancia creciente de la superficie de la partícula y también se ve afectada por la presencia de especies quimisorbidas en la superficie [74]. La anisotropía del *core*, en el caso de las nanoferritas, aumenta al aumentar el desorden catiónico como consecuencia de la variación en el grado de inversión. En este sentido, se puede observar que los valores de las constantes de anisotropía calculados, son del mismo orden en las muestras de composición FeFe_2O_4 , NiFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 , mientras que en las muestras de CoFe_2O_4 son más altas y en algunas muestras son un orden de magnitud mayor. Además, los valores de temperatura de bloqueo en las muestras de ferrita de cobalto son mucho más altos (ver Tabla III. 6) en comparación con muestras de las demás composiciones con tamaño de partícula semejante. Esto se puede observar, por ejemplo, al comparar la muestra Co-AB24-4.4 ($T_B=98\text{K}$) con las muestras Fe-AF24-4.4 ($T_B=10\text{K}$) y Zn-AFS24-4.4 ($T_B=19\text{K}$). Teniendo en cuenta que las partículas presentan morfología similar, y que la anisotropía intrínseca debida al catión Fe^{3+} es baja, probablemente, los altos valores de temperatura de bloqueo y constante de anisotropía en las muestras de composición CoFe_2O_4 , se deben a la anisotropía intrínseca del Co^{2+} como

consecuencia del acoplamiento espín-órbita [65], [66]. De manera general se ha observado que, independientemente de la composición, la temperatura de bloqueo aumenta al aumentar el tamaño de partícula. Sin embargo, existe alguna excepción, como por ejemplo las muestras Co-AFS24-4.1, Zn-AFS24-4.4 y Zn-AB09-6.8, que presentan valores de temperatura de bloqueo más altos que los que corresponderían para ese tamaño de partícula. En las muestras de ferrita de zinc con tamaños de partícula de 4.4 y 6.8 nm, los valores de la constante de anisotropía son algo más altos que en otras muestras con partículas de tamaño semejante, lo que podría hacer que la temperatura de bloqueo fuera más alta. Sin embargo, es posible que un mayor valor de T_B se deba a la existencia de interacciones entre partículas que darían lugar a un volumen magnético efectivo mayor. En el caso de la muestra de ferrita de cobalto (Co-AFS24-4.1), las interacciones entre partículas que contribuyen a aumentar el volumen magnético efectivo, pueden ser las responsables del valor de T_B , ya que tanto el valor de la constante de anisotropía como el del campo de la anisotropía son más bajos que en la muestra Co-AB24-4.4, que tiene un tamaño de partícula semejante.

Por otra parte, la determinación de la temperatura de transición entre los estados bloqueado y superparamagnético (T_B), ha dado lugar a controversia [57], ya que no debe tratarse de una única temperatura. Un conjunto de partículas que no interactúan con una distribución de tamaños ancha, debe presentar una distribución ancha de barreras de energía de anisotropía, y al aumentar la temperatura las partículas irán superando la barrera de energía en función de su tamaño. De esta forma, las partículas se irán incorporando al régimen superparamagnético a distintas temperaturas. Por lo tanto, la anchura de las curvas ZFC representa una distribución de temperaturas de bloqueo, con un máximo que corresponde a la temperatura a la cual la mayor parte de las partículas han superado la barrera de energía, y que podrá ser más o menos ancho en función de la distribución de tamaños de partícula. Además, la existencia de una distribución de temperaturas de bloqueo como consecuencia de una distribución ancha de tamaños de partícula también se puede ver reflejada en la presencia de irreversibilidad en las curvas ZFC y FC. Si las curvas de susceptibilidad divergen a una cierta temperatura, la diferencia entre la temperatura del máximo y la temperatura de irreversibilidad indica una distribución de T_B [53], [54]. Además, hay que considerar las interacciones dipolares entre partículas, ya que, en un sistema de partículas con una distribución estrecha de tamaño pero en el que las partículas estén interactuando, puede ocurrir que un conjunto de partículas pequeñas se comporten como una más grande, dando lugar a un ensanchamiento de la distribución de barreras de energía de anisotropía, y por lo tanto un ensanchamiento de las curvas ZFC [6], [57], [75].

De las muestras de magnetita, sólo en la muestra Fe-ClB24-11.8, tanto el máximo de la curva ZFC como el de la curva $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ son anchos, lo que indica una distribución ancha de barreras de energía que da lugar a una distribución ancha de temperaturas de bloqueo. Además, en esta muestra las curvas ZFC y FC presentan irreversibilidad y no convergen hasta una temperatura próxima a la temperatura ambiente. En esta muestra la distribución de tamaños de partícula obtenidos mediante el análisis de las imágenes de TEM (ver sección 3.1.2) es muy ancha, lo que en principio podría justificar los resultados indicados. Sin embargo, es probable que las interacciones entre partículas contribuyan tanto a ensanchar las curvas de distribución de barrera de energía como a la irreversibilidad observada en las curvas ZFC y FC.

De las muestras de ferrita de níquel con tamaños en torno a 8 nm (Ni-AB19-8a, Ni-AB19-8b y Ni-AB19-8.6), la muestra Ni-AB19-8b presenta una la distribución de barreras de energía más ancha que en el caso de las otras dos muestras, lo que indica una distribución de tamaño de partícula más ancha, de acuerdo con la dispersión de tamaño determinada a partir de las micrografías TEM (ver sección 3.1.2). En esta muestra, además, las curvas ZFC y FC no convergen hasta temperaturas próximas a la ambiente (ver figura III.32). De manera que es probable que las interacciones entre partículas contribuyan también a la irreversibilidad de las curvas de susceptibilidad y a ensanchar la curva $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$. En el caso de la muestra Ni-ClB24-11 la curva $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ también es ancha y las curvas de susceptibilidad tampoco convergen. De acuerdo con los resultados de TEM, la distribución ancha de barreras de energía, y por tanto de temperaturas de bloqueo, no se puede deber a una dispersión grande de tamaño de partícula. Es probable que tanto la forma de las curvas de susceptibilidad como la de las curvas de distribución de barrera de energía sean consecuencia de importantes interacciones entre partículas. En el caso de la muestra NiClB24-15.3, la anchura de la distribución de barrera de energía también indica una distribución ancha de tamaño que no se ve reflejada en los resultados de TEM, de manera que tanto la forma de las curvas ZFC/FC como la de la curva $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ se deben probablemente a interacciones dipolares entre partículas muy intensas.

En lo que respecta a las muestras de ferrita de cobalto, en todos los casos, tanto las curvas ZFC como las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$, son mucho más anchas que en muestras de las demás composiciones con un tamaño de partícula similar, probablemente debido a que las interacciones dipolares entre partículas en la ferrita de cobalto son más importantes [6]. Por otra parte, si se comparan las muestras Co-AFS24-4.1 y Co-AB24-4.4, con tamaños de partícula similar, se observa que la curva $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ de la muestra Co-AFS24-4.1 es mucho más ancha, lo que indica una distribución de temperatura de bloqueo más ancha. Sin embargo, en las imágenes de TEM (Figura III.5 c y d) se observa que la distribución de tamaños de partícula

en esta muestra es más estrecha que en la muestra Co-AB24-4.4, de forma que la distribución de barrera de energía en la muestra Co-AFS24-4.1 se deben probablemente a fuertes interacciones dipolares entre las partículas. Este hecho se puede hacer extensible a las muestras Co-AB19-6.8, Co-AB19-7.6 y Co-ClB24-9.2, que presentan curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ muy anchas, aunque las distribuciones de tamaños de partícula determinadas por TEM son estrechas (ver Figura III.7 c-f y III.8 a-c).

En las muestras de composición $ZnFe_2O_4$ se observa que los máximos de las curvas ZFC y de las curvas de distribución de barreras de energía son estrechos en todos los casos, lo que indica distribuciones de temperaturas de bloqueo estrechas. Por otra parte, la anchura del máximo, tanto en las curvas de susceptibilidad ZFC y como en las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$, va aumentando de acuerdo con el aumento del tamaño de partícula. Sin embargo, se observa que las curvas de distribución de barreras de energía de las muestras Zn-ClB24-9.4, Zn-AFS24-8.3, Zn-AB09-6.8, y Zn-AFS24-4.4, son más anchas que en el resto de muestras, lo que indica una distribución más ancha de temperaturas de bloqueo que podría deberse una distribución ancha de tamaño de partícula. Además, la irreversibilidad en las curvas ZFC y FC que se observa en la muestra Zn-AFS24-8.3 indica, en principio, una distribución ancha de tamaños. Sin embargo, del análisis de las imágenes de TEM (ver sección 3.1.2) se deduce que en ningún caso, la distribución de tamaños de partícula es suficientemente ancha. Por lo tanto, que las distribuciones de barreras de energía sean anchas en estas muestras puede deberse a que las interacciones dipolares entre partículas son más importantes que en el resto de muestras.

III.2.2.3. Comportamiento superparamagnético

El comportamiento superparamagnético puede considerarse colectivo, al ser el resultado de la contribución del momento magnético de partículas que se incorporan progresivamente al régimen superparamagnético al aumentar la temperatura. A la temperatura del máximo en la curva ZFC, el momento superparamagnético debe alcanzar su valor máximo debido a que la activación térmica supera las barreras de energía (mínimo en la distribución de barreras de energía) y la mayoría de las partículas deben estar en el régimen superparamagnético. Para temperaturas ligeramente superiores a la T_B , es decir a la temperatura del máximo en las curvas ZFC, el momento superparamagnético disminuye rápidamente debido a que la energía térmica destruye el orden que impone el campo magnético externo y los momentos de las partículas individuales fluctúan libremente. Si a temperaturas superiores a la de bloqueo, el máximo de la distribución de momento superparamagnético no corresponde al mínimo en la distribución de barreras de energía (observado en las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$), es debido a que hay nanopartículas que se siguen incorporando progresivamente al régimen superparamagnético, contribuyendo a la magnetización total de la muestra.

Por otra parte, el momento superparamagnético es directamente proporcional al tamaño de partícula, lo que está de acuerdo con la tendencia generalmente observada en las muestras de ferrita de zinc y magnetita, en las que el valor de $\mu_{SP, MAX}$ aumenta al aumentar el tamaño de partícula. Sin embargo, en las muestras de ferrita de cobalto el valor de $\mu_{SP, MAX}$ no aumenta con el tamaño de partícula. El momento superparamagnético también se ve afectado por las interacciones dipolares entre partículas, ya que un conjunto de partículas que interaccionen se pueden comportar como una de mayor tamaño, por lo tanto, en las muestras de ferrita de cobalto es probable que estas interacciones sean las responsables de ensanchar las distribuciones de μ_{SP} y de disminuir consecuentemente el valor de $\mu_{SP, MAX}$.

Con objeto de ver con mayor claridad la transición entre el comportamiento de bloqueo y el comportamiento superparamagnético se han representado, para algunas muestras, las curvas de distribución del momento superparamagnético, las curvas de susceptibilidad ZFC y FC y las curvas de distribución de barreras de energía ($-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$) frente a la temperatura. En la Figura III.41 se muestra la comparación de muestras de ferrita de zinc con tamaños en torno a 4 nm, 6-7 nm y 8-9 nm. Se puede observar que en todas las muestras el valor de $\mu_{SP, MAX}$ coincide con el máximo en la curva ZFC, aunque en las muestras Zn-AB09-6.8 (Figura III.41d) y Zn-ClB24-9.4 (Figuras III.41.f) este máximo está ligeramente desplazado a mayor temperatura, lo que indica que en estas muestras a la temperatura del máximo no se han incorporado aún todas las partículas al régimen superparamagnético. También se puede observar que, tanto la

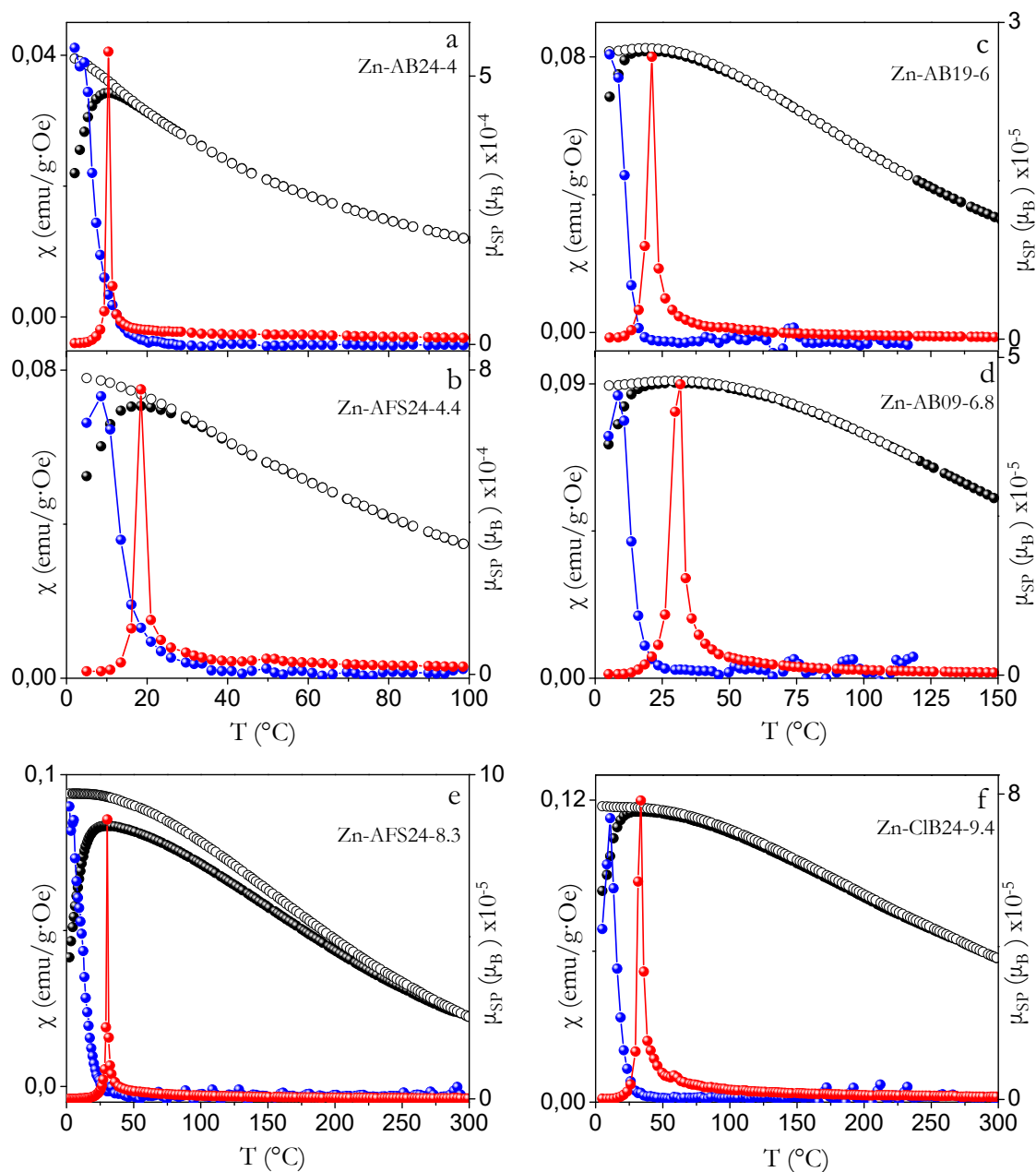


Figura. III. 41. Comparación de las curvas de susceptibilidad ZFC y FC (negro), distribución de μ_{SP} (rojo) y distribución de barreras de energía (azul) frente a la temperatura para distintas muestras de ferrita de zinc.

distribución de μ_{SP} como la distribución de barreras de energía, son más anchas en las muestras Zn-AFS24-4.4, Zn-AB09-6.8 y Zn-ClB24-9.4 en comparación con las muestras Zn-AB24-4, Zn-AB19-6 y Zn-AFS24-8.3 respectivamente. En el caso de las muestras con tamaños de partícula en torno a 4 y 6 nm (Figuras III.41a y b III.41c y d, respectivamente), teniendo en cuenta que en las cuatro muestras las distribuciones de tamaño son estrechas, el hecho de que las curvas μ_{SP} vs. T sean más anchas en las muestras Zn-AFS24-4.4 y Zn-AB09-6.8, se debe probablemente a que las interacciones dipolares entre partículas son más importantes. En el caso de las muestras de tamaño de partícula mayor, la anchura de la curva μ_{SP} vs. T de la muestra

Zn-ClB24-9.4 parece indicar que las interacciones dipolares entre partículas son más importantes que en la muestra Zn-AFS24-8.3. Por otra parte, en la muestra Zn-AFS24-8.3 las curvas ZFC y FC presentan irreversibilidad, que en principio se puede atribuir a una distribución más ancha de tamaño de partícula. Sin embargo, es probable que en esta muestra las interacciones dipolares sean en parte también responsables de la irreversibilidad de las curvas de susceptibilidad, que pueden dar lugar a una magnetización diferente en las curvas ZFC y FC al bajar la temperatura, como se verá posteriormente.

En la Figura III.42 se han comparado las muestras Co-AF24-3, Co-AFS24-4.1 y Co-AFS24-4.7 de ferrita de cobalto. En el caso de la muestra Co-AF24-3 se puede observar que las curvas ZFC, $(-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T)$ y μ_{SP} vs. T son mucho más estrechas que en las otras dos muestras, lo que puede estar relacionado con el menor tamaño de partícula o con la existencia de menos interacciones en esta muestra. No obstante, en ninguno de los tres casos el $\mu_{SP,MAX}$ coincide con el mínimo en la distribución de barreras de energía, de manera que a la temperatura del máximo en la distribución de momento superparamagnético no se han superado todas las barreras de energía. Esto indica que en estas muestras (y en general en las muestras de ferrita de cobalto) deben existir interacciones dipolares entre partículas más importantes que en las demás

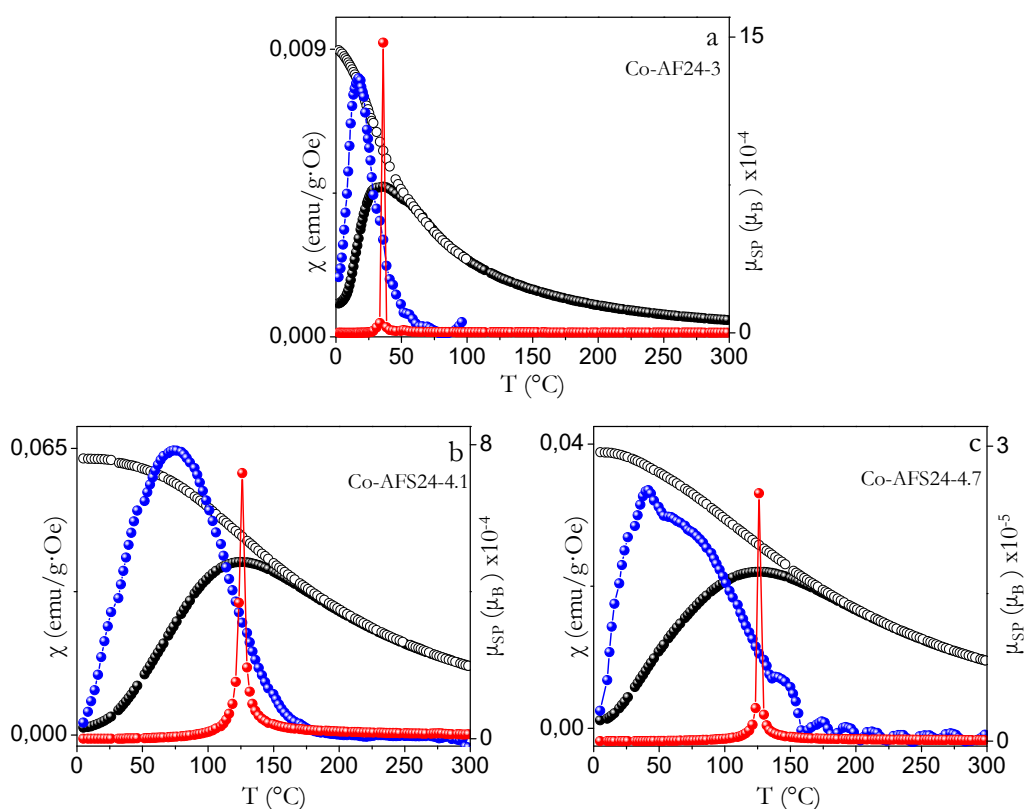


Figura. III. 42. Comparación de las curvas de susceptibilidad ZFC y FC (negro), distribución de μ_{SP} (rojo) y distribución de barreras de energía (azul) frente a la temperatura para distintas muestras de ferrita de cobalto.

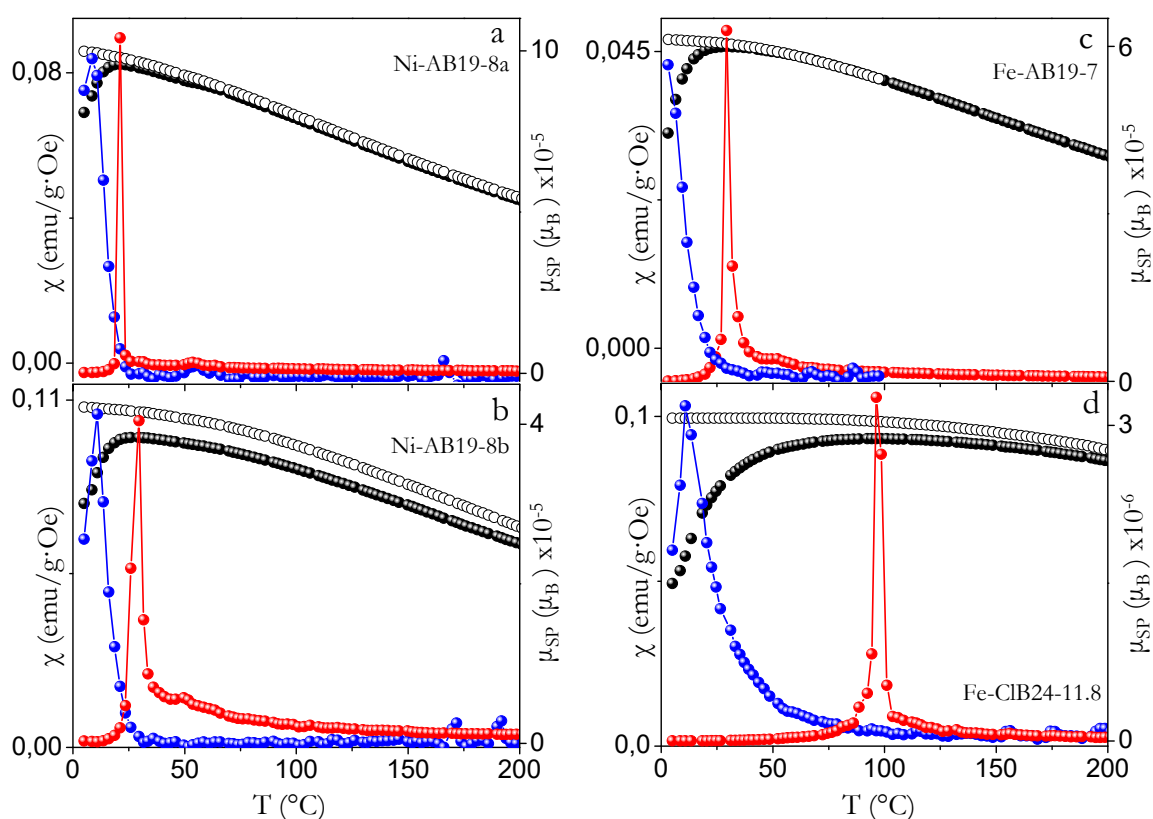


Figura. III. 43. Comparación de las curvas de susceptibilidad ZFC y FC (negro), distribución de μ_{SP} (rojo) y distribución de barreras de energía (azul) frente a la temperatura para distintas muestras de ferrita de níquel y magnetita.

composiciones. Si se comparan las muestras Co-AFS24-4.1 y Co-AFS24-4.7 se observa que tanto la curva ZFC como la curva $(-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T)$ son anchas en ambos casos, sin embargo, en la muestra Co-AFS24-4.1 el máximo en la distribución de barreras de energía se alcanza a una temperatura más alta, la curva μ_{SP} vs. T es más ancha y el valor de $\mu_{SP,MAX}$ es más bajo. Además, se puede observar en ambas muestras que a la temperatura de $\mu_{SP,MAX}$ la curva de distribución de barreras de energía no ha alcanzado el mínimo por lo que a esa temperatura la mayor parte de las barreras de energía aún no se han superado. Todo esto indica que, aunque las interacciones dipolares deben ser importantes en ambas muestras, parecen serlo más en la muestra Co-AFS24-4.1.

En el caso de las muestras de ferrita de níquel (Figura III.43a y b), se han comparado las muestras Ni-AB19-8a y Ni-AB19-8b, ambas con el mismo tamaño de partícula medio. En la muestra Ni-AB19-8b las curvas de susceptibilidad muestran una irreversibilidad pronunciada, y además, se observa que la anchura de la curva de distribución de momento superparamagnético es más ancha y el valor de $\mu_{SP,MAX}$ es más bajo que en la muestra Ni-AB19-8a. La irreversibilidad de las curvas ZFC y FC en la muestra Ni-AB19-8b puede deberse, tanto a la más ancha distribución de tamaño de partícula como a la presencia de interacciones dipolares más intensas

en esta muestra, que harían que las partículas se incorporaran al régimen superparamagnético de manera más progresiva, es decir, a distintas temperaturas.

Con respecto a las muestras de magnetita (Figura III.43c yd), al comparar las curvas de las muestras Fe-AB19-7 y Fe-ClB24-11.8, se observa que en la muestra de mayor tamaño de partícula las curvas ZFC, $(-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T)$ y μ_{SP} vs. T son más anchas que en la muestra Fe-AB19-7. Como se ha comentado previamente, en la muestra Fe-ClB24-11.8 la distribución de tamaños de partícula es más ancha que en la muestra Fe-AB19-7, de manera que las partículas entran al régimen superparamagnético a temperaturas crecientes en función de su tamaño. Además, la irreversibilidad de las curvas ZFC/FC en la muestra Fe-ClB24-11.8, se puede atribuir tanto a la distribución más ancha de tamaños como a la presencia de interacciones entre partículas.

III.2.2.4. Efecto de las interacciones entre partículas

El comportamiento magnético de las nanopartículas de ferrita, depende en gran medida de los efectos de tamaño como se ha comentado previamente, pero además, se ve fuertemente influenciado por las interacciones entre las partículas. De los diferentes tipos de interacciones magnéticas que pueden tener lugar entre partículas, las más importantes a tener en cuenta en nanopartículas de ferrita son las interacciones dipolares y las interacciones superficiales, representadas de manera esquemática en la Figura III.44. Las interacciones dipolares (Figura III.44a) siempre están presentes y ocurren entre el momento magnético del *core* ordenado de diferentes partículas. Este tipo de interacción, disminuye la anisotropía del sistema dando lugar a un menor campo coercitivo y temperatura de bloqueo. Las interacciones superficiales (Figura

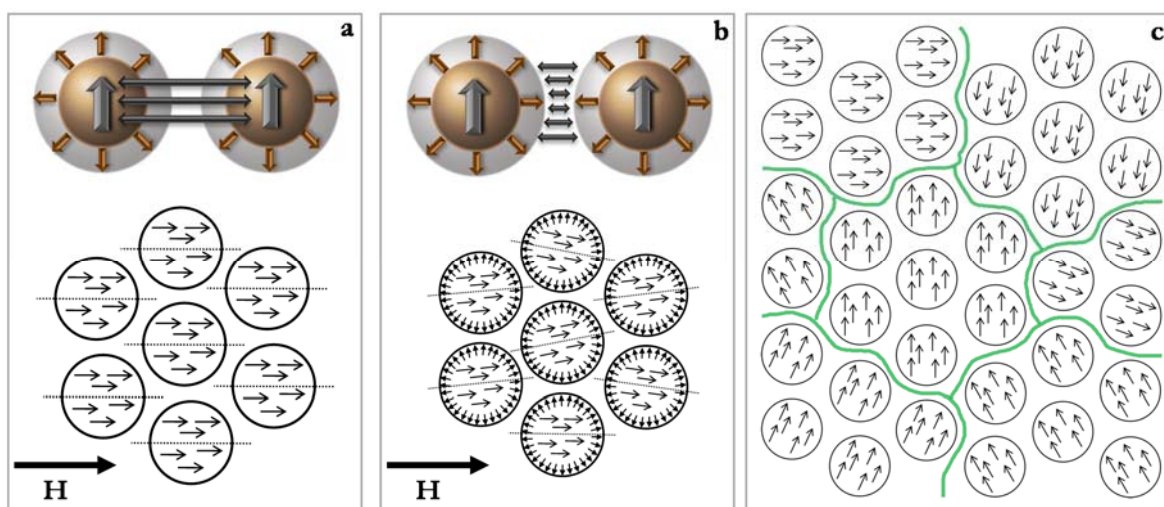


Figura. III. 44. Representación esquemática de las interacciones dipolares (a) e interacciones superficiales (b) entre partículas. Ordenamiento de partículas con “dominios” orientados en distinta dirección en un (c).

III.44b) ocurren entre los espines cantedos de la superficie de distintas partículas, por lo que tienden a aumentar la anisotropía superficial haciendo que el material sea magnéticamente más duro. En este sentido, teniendo en cuenta que las nanopartículas de ferrita se encuentran protegidas por especies oleato que están quimisorbidas en la superficie, es probable que las interacciones superficiales entre partículas estén impedidas. Por lo tanto, como se ha comentado previamente, son las interacciones dipolares entre partículas las responsables del comportamiento magnético que presentan algunas muestras.

En las medidas de susceptibilidad magnética, cuando las muestras se enfrían en presencia de campo (FC) las partículas están magnetizadas a baja temperatura. Si las interacciones superficiales no son importantes, las interacciones dipolares deben favorecer el aumento de susceptibilidad al bajar la temperatura. Sin embargo, si se forman asociaciones o *cluster* de partículas con vectores de magnetización orientados en la misma dirección, pero con la orientación de los *cluster* al azar (Figura III.44c), el comportamiento colectivo puede dar lugar a un sistema de momentos desordenados magnéticamente congelados. En este sentido, la forma creciente de las curvas FC y la gran diferencia entre los valores de susceptibilidad de las curvas ZFC y FC al disminuir la temperatura a partir de la de bloqueo, sugieren que las interacciones dipolares entre partículas no son importantes en las muestras Fe-AF24-6.3-2.4, Co-AF24-3, Ni-AF24-7.9-2.3, Zn-AF24-3.6 y Zn-AB24-4. Por otra parte, en partículas de muy pequeño tamaño, como es el caso de estas muestras, la capa superficial desordenada es muy grande en comparación con el *core* ordenado. Por lo tanto, las interacciones dipolares entre partículas pueden ser menos intensas como consecuencia de la superficie desordenada, pero además, es probable que la envolvente orgánica sea capaz de impedir las. Esta debe ser la razón por la que los valores de susceptibilidad FC aumentan al bajar la temperatura. Esto mismo indica la anchura de las curvas ZFC, $(-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T)$ y μ_{SP} vs. T en estas muestras, que, aunque la anchura esté directamente relacionada con las distribuciones de tamaño más estrechas, también son un reflejo de que las interacciones dipolares son menos importantes que en muestras de tamaño similar, como se ha comentado a lo largo del trabajo.

En lo que respecta al resto de las muestras, los valores prácticamente constantes de la susceptibilidad FC a $T < T_B$ indican que las partículas interaccionan, aunque en algunos casos lo hacen débilmente. El hecho de que la susceptibilidad FC se vaya aproximando a un valor constante al bajar la temperatura, indica que la envolvente orgánica no es capaz de evitar las interacciones dipolares entre las partículas. Las interacciones dipolares se hacen más importantes al aumentar el tamaño de partícula, ya que la relación superficie volumen disminuye, y por lo tanto aumenta el número de portadores de momento acoplados que forman el momento de la

partícula. Si las partículas se asocian formando *clusters* porque las interacciones dipolares son importantes, pero estas asociaciones de partículas no están completamente orientadas, el campo aplicado no es capaz de orientarlas en la misma dirección lo que hace que la magnetización no aumente al bajar la temperatura. En estas muestras la tendencia de la curva FC al bajar la temperatura por debajo de T_B indica, por lo tanto, que la capa de especies oleato que estabilizan las partículas, no es capaz de evitar por completo las interacciones dipolares entre las partículas. Además, el hecho de que se observe una importante irreversibilidad en las curvas ZFC/FC en algunas muestras (Fe-ClB24-11.8, Ni-AB19-8b, NiClB24-11, NiClB24-15.3 y Zn-AFS24-8.3) aunque se puede deber a distribuciones anchas de tamaño de partícula, es probable que las interacciones dipolares sean también responsables de este efecto. Si las interacciones dipolares son importantes, a enfriar las muestras sin campo aplicado (ZFC) las partículas se congelan dispuestas de una forma magnéticamente más desordenada que cuando se enfrían con campo (FC).

Además de estas muestras, en las que la irreversibilidad es importante, las muestras Co-AFS24-4.1, Co-AB19-6.8, Co-AB19-7.6, Co-ClB24-9.2, Zn-AFS24-4.4, Zn-AB09-6.8 y Zn-ClB24-9.4 son las que parecen presentar interacciones dipolares más intensas. Aunque en las muestras con partículas de mayor tamaño las interacciones dipolares deben ser más intensas, no parece que la intensidad de las interacciones sea función sólo del tamaño de partícula. Por ejemplo, las muestras Co-AFS24-4.1 y Zn-AFS24-4.4 parecen presentar interacciones dipolares importantes a pesar del pequeño tamaño de las partículas. En estas muestras (Co-AFS24-4.1, Co-AB19-6.8, Zn-AFS24-4.4) se han observado en las micrografías de TEM ordenamientos 3D (ver Figuras III.5.c, III.7.c y III.12.c, respectivamente). Posiblemente este ordenamiento favorece las interacciones dipolares entre partículas. En la muestra Ni-ClB24-15.3 (Figuras III.10.e-f), la distribución estrecha de tamaños se refleja en el grado de orden, que parece ser superior al de las demás muestras, y este alto grado de orden debe contribuir a las interacciones dipolares. Sin embargo, en esta muestra la magnetización es baja de acuerdo con el tamaño de partícula. Esto se puede entender si se forman dominios formados por partículas con diferente orientación (Figura III.44c). Estos dominios orientados al azar dentro de los ordenamientos darían lugar a una disminución de la magnetización total del sistema.

III.2.2.5. Efecto de la envolvente orgánica en la dureza magnética

El campo de la anisotropía relaciona la constante de anisotropía y la magnetización a la saturación, reflejando la dureza intrínseca del material [68]. Los valores de H_K obtenidos, para todas las muestras varían entre 1600 y 5200 Oe independientemente de la composición y del tamaño de partícula, excepto en las muestras Co-AF24-3 (20000Oe), Co-AB24-4.4 (19000Oe) y Ni-AF24-7.9-2.3 (10000Oe), que presentan valores de H_K mucho más elevados. En estas tres muestras, los valores de magnetización son bajos y las constantes de anisotropía son altas, como consecuencia del pequeño tamaño de partícula, lo que da lugar a una mayor dureza magnética.

Se han comparado los valores de campo de la anisotropía obtenidos con los valores de H_K de muestras de la misma composición y tamaño semejante, pero preparadas con otros métodos de síntesis en trabajos previo. De estos resultados se deduce que, los valores de H_K de las muestras de composición FeFe_2O_4 , NiFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 estabilizadas con moléculas de ácido oleico, son más altos que los correspondientes a partículas libres de matriz preparadas por síntesis solvotermal [48], [76]. Sin embargo, son más bajos que los correspondientes a partículas embebidas en sílice amorfa [77], [78] o matrices mesoporosas de sílice [59], [79] ver sección. IV). Esto indica que la envolvente orgánica endurece, aunque en menor grado que las matrices de sílice. En el caso de la muestra de ferrita de cobalto estabilizadas con ácido oleico, los valores de H_K son semejantes a los correspondientes a partículas sin matriz o embebidas en sílice amorfa, pero más bajos que en partículas de la misma composición encapsuladas en matrices porosas de sílice (ver sección. IV). Esto se debe probablemente a que en las partículas de CoFe_2O_4 , tanto la anisotropía intrínseca de Co^{2+} como las interacciones dipolares, son más importantes que el efecto de la anisotropía superficial.

Por otra parte, se puede observar que de manera general independientemente de la composición, el campo coercitivo aumenta al aumentar el tamaño de partícula, ya que el campo coercitivo, al igual que la temperatura de bloqueo, depende del volumen de la partícula y de la anisotropía magnética total [80]. De manera que, al aumentar el volumen de la partícula, el campo coercitivo debe aumentar porque aumenta la barrera de energía de anisotropía y por tanto se necesita un mayor campo para invertir la magnetización de las partículas. Sin embargo, hay muestras que presentan valores de H_C que son algo mayores (Co-AFS24-4.1, Ni-AB19-8b, Zn-AFS24-4.4 y Zn-AFS24-8.3) o menores (Co-AF24-5.5 y Ni-CLB24-11) de lo que les correspondería por su tamaño de partícula. Los bajos valores de campo coercitivo en las muestras de ferrita de cobalto de 5.5 nm y ferrita de níquel de 11 nm indican una menor dureza magnética, que se puede deber a interacciones dipolares intensas en ambas muestras. Por el contrario, en las muestras en las que el campo coercitivo es mayor que el esperado para su

tamaño de partícula, las interacciones dipolares son bastante intensas lo que daría lugar, en principio, a una disminución de H_C . Sin embargo, estas interacciones también dan lugar a un aumento de volumen magnético efectivo, de forma que, dependiendo qué término predomine, las interacciones dipolares pueden afectar al campo coercitivo aumentándolo o disminuyéndolo.

Además, en todos los casos, los valores de campo coercitivo son algo más elevados que en partículas de igual tamaño pero sin envoltorio orgánica. De los valores de H_K y H_C , se puede deducir que, de manera general, las especies coordinadas a la superficie de las partículas afectan en mayor o menor medida a la dureza magnética del material. Esto se debe a que los grupos carboxilato unidos covalentemente a los cationes metálicos de la superficie, pueden generar una tensión que da lugar a un aumento de espines desordenados y por lo tanto, un aumento de anisotropía superficial [31], [37], [74].

III.2.2.6. Transición del régimen superparamagnético al régimen paramagnético

A partir de las curvas de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura, se puede obtener información útil acerca de la transición del régimen superparamagnético al régimen paramagnético, ya que esta transición se refleja en un cambio de pendiente pronunciado en la curva. Las medidas de susceptibilidad se han registrado entre 2 y 300K para todas las muestras (Figuras III.24 c y d, III.28 e-h, III.32 d-f y III.26 e-h), y además en las muestras Co-CIB24-9.2, Ni-CIB24-11 y NiCIB24-15.3 se han registrado las curvas ZFC y FC a temperaturas comprendidas entre 300 y 500K para poder observar esta transición y se muestran en la Figura III.45.

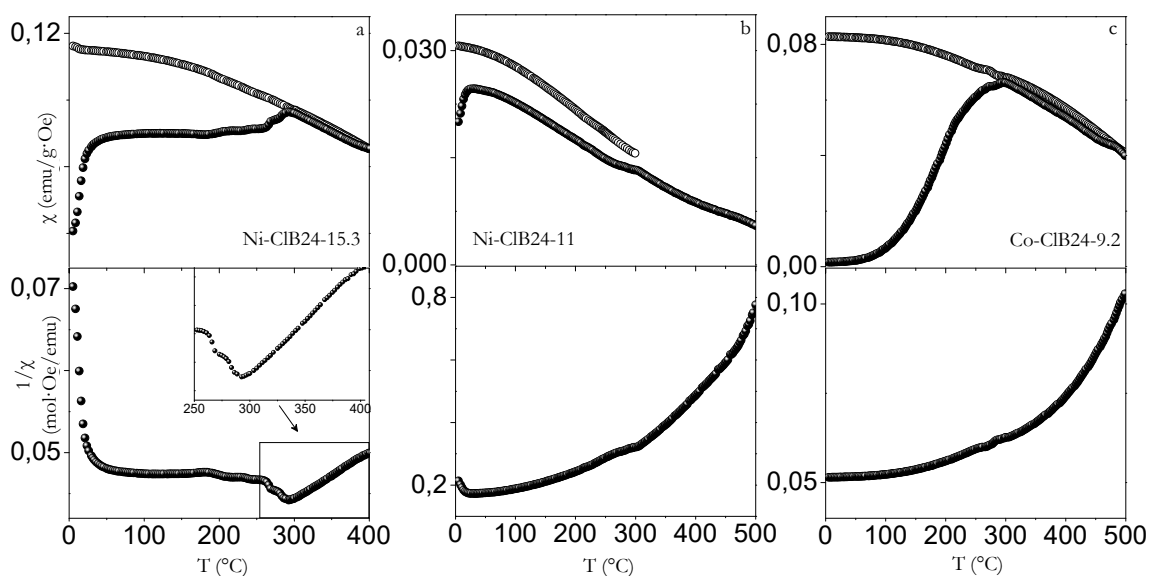


Figura III.45. Curvas de susceptibilidad ZFC y FC e inversa de la susceptibilidad medidas hasta 500K para algunas muestras.

En todas las curvas de la inversa de la susceptibilidad, se observa que a temperaturas mayores que la temperatura de bloqueo la transición de un régimen a otro ocurre de manera gradual y que la temperatura de inicio de pérdida de orden interno es diferente de unas muestras a otras. Además, se puede observar que este cambio de pendiente es más acusado en las muestras de menor tamaño de partícula, mientras que las muestras en las que el tamaño es mayor, este cambio de pendiente es muy sutil. En este sentido, se ha calculado el valor de momento magnético efectivo (μ_{eff}) en todas las muestras, por ajuste de las curvas $1/\chi$ vs. T a la Ley de Curie en el rango de temperatura comprendido entre 270-300K. En todos los casos, el valor de μ_{eff} es mayor que el momento correspondiente a los cationes magnéticos ($<10\mu_B$), lo que indica que en ningún caso se ha alcanzado por completo el régimen paramagnético a 300K. Sin embargo, en las muestras de menor tamaño muchas partículas deben estar en el régimen paramagnético, ya que los valores del momento efectivo son del orden de 20-50 μ_B . En el caso de las muestras en las que se ha realizado la medida entre 300 y 500K, también se ha realizado el ajuste de los datos experimentales a la Ley de Curie, obteniéndose valores de momento magnético efectivo en torno a 50 μ_B .

Además, de las curvas de magnetización frente al campo registradas a 250K, se deduce que en todos los casos, las curvas de magnetización presentan una forma sigmoidea típica del comportamiento superparamagnético, lo que indica que en ningún caso se ha completado la transición del régimen superparamagnético a paramagnético. Sin embargo, en las muestras de menor tamaño de partícula de ferrita de cobalto (Co-AF24-3 y Co-AB24-4.4), ferrita de zinc (Zn-AF24-3.6, Zn-AB24-4 y Zn-AF24-4.7) y en la muestra de ferrita de níquel bimodal (Ni-AF24-7.9-2.3), la magnetización frente al campo se aproxima más a una línea recta creciente, de forma que el comportamiento de estas muestras es muy próximo al comportamiento paramagnético. Por otra parte, en todos los casos la magnetización a la saturación a 250K es menor que a 5K, aunque esta diferencia es menos acusada en las muestras de mayor tamaño de partícula. Además, los valores de momento superparamagnético magnético efectivo a 250K son mucho más bajos que los valores de momento superparamagnético máximo. Esto se debe a dos motivos; porque a 250K las interacciones entre partículas deben ser menos importantes y el momento se aproxima más al correspondiente a una partícula, y porque a esa temperatura la mayor parte de las partículas han entrado en el régimen paramagnético. En cuanto a los valores de campo a la saturación, que es inversamente proporcional al momento de la partícula como indica la ecuación III.9, se observa que son más bajos en las muestras en las que el momento superparamagnético a 250 K es más alto, lo que está de acuerdo con el hecho de que estas

muestras presenten curvas M vs. H más parecidas al comportamiento superparamagnético, por tanto, necesitan menor campo para alcanzar la saturación.

III.3. Resumen y Conclusiones

La descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de ebullición, ha permitido obtener nanopartículas de ferrita espinela monodispersas de composición MFe_2O_4 (M: Fe, Co, Ni y Zn) estabilizadas con moléculas de ácido oleico. El tamaño de partícula, entre 3 y 16 nm, y las distancias partícula-partícula se han estimado a partir de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión. Las distribuciones de tamaño son más anchas al aumentar el tamaño de las partículas.

El precursor, disolvente y tiempo y temperatura de reacción afectan al tamaño y forma de las partículas. Cuando se emplean cloruros del metal divalente como precursor, se obtienen partículas de mayor tamaño que cuando se emplean los correspondientes acetilacetatos. Como los cloruros MCl_2 y $Fe(acac)_3$ descomponen a temperatura relativamente bajas, la nucleación ocurre a una menor temperatura, y por tanto más lentamente dando lugar a un menor núcleos que pueden alcanzar mayor tamaño. Además, se obtienen partículas de mayor tamaño cuando se emplea dibencil éter como disolvente, de mayor punto de ebullición, probablemente porque una mayor temperatura favorece la difusión superficial en el proceso de crecimiento. En lo que se refiere al tiempo de síntesis, tiempos largos en la etapa de reflujo dan lugar a partículas más pequeñas, probablemente porque el mecanismo de crecimiento “*Digestive Ostwald ripening*” es el que predomina.

De acuerdo con los valores de distancia partícula-partícula (d_{p-p}), las partículas se rodean de una monocapa completa de especies oleato. Los valores de d_{p-p} más próximos a la longitud de la cadena de ácido oleico se observan en muestras en las que tanto el tamaño como la forma son más homogéneos. En las muestras en las que se ha observado cierta agregación entre las partículas la distancia partícula-partícula es menor, mientras que en las muestras con partículas más heterogéneas en tamaño y/o anisotropía en la forma, la d_{p-p} es mayor.

Mediante análisis termogravimétrico, se ha calculado el número de moléculas de ácido oleico por unidad de superficie (N/nm^2). Teniendo en cuenta el área ocupada por una molécula del ácido y el área de las partículas, en la mayoría de las muestras, el valor de N/nm^2 está entre 3 y 5 moléculas, lo que indica la formación de una monocapa completa de grupos oleato. En las muestras en las que las partículas presentan una dispersión en el tamaño y/o la forma, puede haber imprecisión en el cálculo del número de moléculas por unidad de superficie.

A partir de los espectros de infrarrojo, se ha observado que las especies oleato se coordinan a la superficie de las partículas a través del grupo funcional carboxilato, actuando como ligando bidentado puente o quelato pero en distinta proporción.

El estudio mediante espectroscopía Raman, ha permitido estimar el grado de inversión en algunas muestras, poniéndose de manifiesto que el método de síntesis utilizado afecta al grado de inversión, y de una manera más significativa para la ferrita de zinc.

El comportamiento magnético de las partículas es fuertemente dependiente del tamaño, así, al aumentar el tamaño de partícula aumenta la magnetización porque aumenta el número de portadores de momento acoplados, y también aumenta la temperatura de bloqueo y el campo coercitivo porque aumenta el volumen de la partícula, asumiendo una constante de anisotropía semejante.

Las diferencias observadas en la magnetización, con respecto a los materiales de la misma composición en *bulk*, se deben fundamentalmente a los efectos de tamaño. En las muestras de FeFe_2O_4 , la oxidación parcial de la superficie contribuye a aumentar la capa superficial desordenada que disminuye la magnetización. En las muestras de CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 , los valores de magnetización distintos al *bulk*, se pueden justificar teniendo en cuenta un grado de inversión menor que el del *bulk* ($x < 1$) y la capa superficiales desordenada. En el caso de las muestras de ZnFe_2O_4 , el carácter antiferromagnético del *bulk* se ve modificado por efecto del grado de inversión, que aumenta al disminuir el tamaño, lo que hace que aumente el número de portadores de momento acoplados que hacen aumentar la magnetización.

La estabilización de la superficie de las partículas por la capa de oleico parece minimizar las interacciones dipolares entre partículas para tamaños menores de aproximadamente 4 nm. En partículas con tamaños mayores, las interacciones entre partículas hacen que se ensanchen las curvas de distribución de barreras de energía. Además, el momento superparamagnético máximo corresponde a una temperatura para la que no se han superados todas las barreras de energía, por lo tanto, la transición del régimen bloqueado al superparamagnético ocurre en un amplio rango de temperatura. Tanto la irreversibilidad de las curvas como la anchura de las distribuciones de barreras de energía se ven afectadas por la dispersión en el tamaño. Sin embargo, teniendo en cuenta las distribuciones de tamaños de partícula de las muestras, es probable que las interacciones entre las partículas deban ser las responsables de la irreversibilidad observada en algunas muestras.

Por otra parte, las interacciones entre partículas parecen ser más importantes en las muestras de ferrita de cobalto y ferrita de níquel, como se deduce de las curvas de susceptibilidad ZFC/FC y de las curvas de distribución de barreras de energía y momento superparamagnético.

En las muestras (Co-AFS24-4.1, Co-AB19-6.8, Zn-AFS24-4.4) la interacciones entre partículas parecen ser mucho más importantes que en el resto de las muestras con tamaño de partícula similar como indican las curvas de distribución de barreras de energía. Estas muestras

presentan una baja dispersión en el tamaño y ordenamientos 3D. Los valores de magnetización de la muestra NiClB24-15.3, es mucho más bajo que el que le correspondería por el tamaño de partícula. Esto se podría justificar por la existencia de agrupaciones de partículas orientadas al azar dentro de los ordenamientos, lo que daría lugar a una disminución magnetización total del sistema.

De las curvas de magnetización frente al campo a 250K y de la susceptibilidad frente a la temperatura, se deduce que la transición del régimen superparamagnético al paramagnético ocurre de manera gradual en un amplio rango de temperaturas. En las muestras de menor tamaño de partícula, Co-AF24-3, Co-AB24-4.4, Zn-AF24-3.6, Zn-AB24-4, Zn-AF24-4.7 y Ni-AF24-7.9-2.3, la mayor parte de las partículas han entrado en el régimen paramagnético a 300K, de acuerdo con los valores de momento magnético efectivo. Sin embargo, en el resto de muestras a esa temperatura muchas partículas se encuentran aún en el régimen superparamagnético.

En comparación con partículas de tamaño semejante, pero libres de agentes estabilizantes, las muestras de composición FeFe_2O_4 , NiFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 , presentan valores de campo de la anisotropía que indican que la envolvente orgánica contribuye, en alguna medida, al endurecimiento magnético del material. Sin embargo, en las muestras de ferrita de cobalto, este efecto parece no ser importante.

III.4. Bibliografía

- [1] A. L. Patterson, "The scherrer formula for X-ray particle size determination," *Physical Review*, 56, 10, 978–982, 1939
- [2] A. Michel, "Phénomènes magnétiques et structure". *Masson et Cie*, 1966
- [3] V. Blanco-Gutierrez, J.-V. F., B. P., T.-F. M. 'a J., and S.-P. R., "X-ray Absorption Spectroscopy and Mössbauer spectroscopy studies of Superparamagnetic ZnFe₂O₄ Nanoparticles," *J. Phys. Chem*, 115, 1627–1634, 2011.
- [4] P. J. Brown, *et.al.*, "Intensity of diffracted intensities," in *International Tables for Crystallography*, Chester, England: International Union of Crystallography, 2006, pp. 554–595.
- [5] G. Schmid, *Nanoparticles. Wiley-VCH*, 2004
- [6] D. Peddis, *et.al.*, "Interparticle interactions and magnetic anisotropy in cobalt ferrite nanoparticles: Influence of molecular coating," *Chem. Mater.*, 24, 6, 1062–1071, 2012
- [7] E. R. Garland, E. P. Rosen, L. I. Clarke, and T. Baer, "Structure of submonolayer oleic acid coverages on inorganic aerosol particles: evidence of island formation" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 21, 3156–3161, 2008
- [8] M. Iwahashi et al., "Self-Diffusion, Dynamical Molecular Conformation, and Liquid Structures of n-Saturated and Unsaturated Fatty Acids," *J. Phys. Chem. B*, 104, 26, 6186–6194, 2000
- [9] J. Park et al., "Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution," *Chem. Rev.*, vol. 114, 9, 213202, 2014
- [10] V. LaMer and R. Dinegar, "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols," *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 8, 4847–4854, 1950
- [11] J. Park, *et.al.*, "Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals," *Angew. Chemie Int. Ed.*, 46, 25, 4630–4660, 2007
- [12] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution," *Chem. Rev.*, 114, 15, 7610–7630, 2014
- [13] L. T. Lu et al., "Synthesis of magnetic cobalt ferrite nanoparticles with controlled morphology, monodispersity and composition: the influence of solvent, surfactant, reductant and synthetic conditions," *Nanoscale*, 7, 46, 19596–19610, 2015
- [14] G. K. Soon et al., "Kinetics of monodisperse iron oxide nanocrystal formation by 'heating-up' process," *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 41, 12571–12584, 2007
- [15] J. Park et al., "Ultra-large scale syntheses of monodisperse nanocrystals via a simple and inexpensive route," *Nature*, 3, 12, 1–13, 2004
- [16] J. Von Hoene, R. G. Charles, and W. M. Hickam, "Thermal Decomposition of Metal Acetylacetonates: Mass Spectrometer Studies," *J. Phys. Chem.*, 62, 9, 1098–1101, 1958
- [17] X. Wang and L. Yadong, "Monodisperse nanocrystals: general synthesis, assembly, and their applications," *Chem. Commun.* 28, 2901–2910, 2007
- [18] P. Wang et al., "Solvent: A Key in Digestive Ripening for Monodisperse Au Nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, 12, 1, 25, 2017
- [19] A. C. S. Samia, *et.al.*, "Effect of ligand-metal interactions on the growth of transition-metal and alloy nanoparticles," *Chem. Mater.*, 18, 22, 5203–5212, 2006
- [20] D. Lee, *et.al.*, "A theoretical model for digestive ripening," *Acta Mater.*, 55, 15, 5281–5288, 2007
- [21] C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing", *Academic Press*, 1990.
- [22] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, and P. M. Rice, "Monodisperse MFe₂O₄ (M=Fe, Co, Mn) Nanoparticles," *Chem. Mater.*, 4, 10598, 2011
- [23] W. Baaziz et al., "Magnetic iron oxide nanoparticles: Reproducible tuning of the size and nanosized-dependent composition, defects, and spin canting," *J. Phys. Chem. C*, 118, 7, 3795–3810, 2014

- [24]S. Sun et al., "Monodisperse MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 1, 273–279, 2004
- [25]S. Sun and H. Zeng, "Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 28, 8204–8205, 2002
- [26]C. A. Crouse and A. R. Barron, "Reagent control over the size, uniformity, and composition of Co–Fe–O nanoparticles" *J. Mater. Chem.*, 18, 35, 4146, 2008
- [27]B. Baruwati and S. V. Manorama, "Monodispersed NiFe_2O_4 nanoparticles: Nonaqueous synthesis and characterization," *Mater. Chem. Phys.*, 112, 2, 631–636, 2008
- [28]F. X. Redl et al., "Magnetic, electronic, and structural characterization of nonstoichiometric iron oxides at the nanoscale," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 44, pp. 14583–14599, 2004.
- [29]R. Chen, M. G. Christiansen, and P. Anikeeva, "Maximizing hysteretic losses in magnetic ferrite nanoparticles via model-driven synthesis and materials optimization," *ACS Nano*, 7, 10, 8990–9000, 2013
- [30]E. Solano, *et.al.*, "New approach towards the polyol route to fabricate MFe_2O_4 magnetic nanoparticles: The use of MCl_2 and $\text{Fe}(\text{acac})_3$ as chemical precursors," *J. Magn. Magn. Mater.*, 382, 380–385, 2015.
- [31]N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong, and V. P. Dravid, "Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles." *Nano Letters*, 4, 2, 383–386, 2004,
- [32]W. W. Nawar, "Thermally Thermal Degradation of Lipids", 17, 1, 1969
- [33]V. Fournier et al., "Thermal degradation of long-chain polyunsaturated fatty acids during deodorization of fish oil," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 108, 1, 33–42, 2006
- [34]S. Abrahamsson and I. Ryderstedt-Nahringbauer, "The crystal structure of the low-melting form of oleic acid," *Acta Crystallogr.*, 15, 12, 1261–1268, 1962.
- [35]A. G. Roca, *et.al.*, "Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors," *Nanotechnology*, 17, 11, 2783–2788, 2006.
- [36]M. V Limaye et al., "High Coercivity of Oleic Acid Capped CoFe_2O_4 Nanoparticles at Room Temperature," *J. Phys. Chem. B*, 113, 27, 9070–9076, 2009
- [37]S. Jovanović, M. Spreitzer, M. Tramšek, Z. Trontelj, and D. Suvorov, "Effect of oleic acid concentration on the physicochemical properties of cobalt ferrite nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, 118, 25, 13844–13856, 2014.
- [38]J. Smit and H. P. J. Wijn, "Ferrites" *Philips Technical Library*, 1959
- [39]R. Kumar, Raman spectroscopy for nanomaterials characterization, *Springer*. 2012.
- [40]W. B. White and B. A. De Angelis, "Interpretation of the vibrational spectra of spinels," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, 23, 4, 985–995, 1967
- [41]J. Verble, "Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite," *Phys. Rev. B*, 9, 12, 5236–5248, 1974
- [42]K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry". *John Wiley & Sons*, 2009
- [43]F. Nakagomi, S. W. da Silva, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, and A. Franco, "Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles," *J. Solid State Chem.*, 182, 9, 2423–2429, 2009
- [44]O. N. Shebanova and P. Lazor, "Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum," *J. Solid State Chem.*, 174, 2, 424–430, 2003
- [45]C. Pereira et al., "Superparamagnetic MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) Nanoparticles : Tuning the Particle Size and Magnetic Properties through a Novel One-Step Coprecipitation Route," *Chem. Mater.*, 24, 8, 1496–1504, 2012
- [46]Z. Ž. Lazarević et al., "Nanodimensional spinel NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 ferrites prepared by soft mechanochemical synthesis," *J. Appl. Phys.*, 113, 18, 0–11, 2013

- [47]G. V. M. Jacintho, *et.al*, “Structural Investigation of MFe_2O_4 ($M=Fe,Co$) Magnetic Fluids,” *J. Phys. Chem. C*, 113, 18, 7684–7691, 2009
- [48]V. Blanco-Gutiérrez, *et.al*, “ MFe_2O_4 ($M: Co^{2+}, Ni^{2+}$) Nanoparticles: Mössbauer and X-ray Absorption Spectroscopies Studies and High-Temperature Superparamagnetic Behavior,” *J. Phys. Chem. C*, 116, 45, 24331–24339, 2012
- [49]G. C. Papaefthymiou “Nanoparticle magnetism” *Nanotoday*, 4, 438–447, 2009
- [50]V. Blanco-Gutierrez, *et.al*, “Neutron diffraction study and superparamagnetic behavior of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles obtained with different conditions,” *J. Solid State Chem.*, 184, 7, 1608–1613, 2011
- [51]I. Castellanos-Rubio et al., “ Fe_3O_4 nanoparticles prepared by the seeded- growth route for hyperthermia: electron magnetic resonance as a key tool to evaluate size distribution in magnetic nanoparticles” *Nanoscale*, 6, 7542, 2014
- [52]V. Blanco-Gutierrez et al., “Superparamagnetism and interparticle interactions in $ZnFe_2O_4$ nanocrystals,” *J. Mater. Chem.*, 22, 7, 2992, 2012
- [53]B. Pacakova, *et.al*, “ Spinel Ferrite Nanoparticles : Correlation Spinel Correlation of of Structure Structure and Mgnetism” doi: 10.5772/66074
- [54]C. Cannas et al., “Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique,” *J. Chem. Phys.*, 125, 16, 2006
- [55]S. T. Xu et al., “Pure dipolar-interacted $CoFe_2O_4$ nanoparticles and their magnetic properties,” *Mater. Res. Bull.*, 62, 142–147, 2015
- [56]J. M. Vargas, *et.al*, “Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 72, 18, 2–7, 2005.
- [57]I. J. Bruvera, *et.al*, “Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly,” *J. Appl. Phys.*, 118, 18, 2015
- [58]M. Virumbrales et al., “Effect of composition and coating on the interparticle interactions and magnetic hardness of MFe_2O_4 ($M=Fe, Co, Zn$) nanoparticles,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 8363–8372, 2017.
- [59]M. Virumbrales, et al, “A Discussion on the Interparticle Interactions in $NiFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$ Nanosized Systems Based on the Matrix Effects in the Magnetic Behavior,” *J. Phys. Chem. C*, 19, 8363, 2017
- [60]M. Knobel, *et.al*, “Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8, 6, 2836–57, 2008
- [61]R. K. Zheng, H. Gu, B. Xu, and X. X. Zhang, “The origin of the non-monotonic field dependence of the blocking temperature in magnetic nanoparticles,” *J. Phys. Condens. Matter*, 18, 26, 5905–5910, 2006.
- [62]S. Mitra, K. Mandal, and P. A. Kumar, “Temperature dependence of magnetic properties of $NiFe_2O_4$ nanoparticles embedded in SiO_2 matrix,” *J. Magn. Magn. Mater.*, 306, 254–259, 2006
- [63]A. Virden, S. Wells, and K. O’Grady, “Physical and magnetic properties of highly anisotropic cobalt ferrite particles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, 316, 2 768–771, 2007
- [64]D. Fiorani, “Surface effects in magnetic nanoparticles”, *Springer*, 2005
- [65]W. Sucksmith and J. E. Thompson, “The Magnetic Anisotropy of Cobalt,” *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, 225, 1162, 1954.
- [66]D. M. Paige, B. Szpunar, and B. K. Tanner, “The magnetocrystalline anisotropy of cobalt,” *J. Magn. Magn. Mater.*, 44, 3, 239–248, 1984.
- [67]B. D. Cullity and C. D. Graham, “Introduction to Magnetic Materials”. *Wiley-IEEE Press*, 2008
- [68]S. P. Gubin *et.al*, “Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties” *Russ. Chem. Rev.*, 74, 489, 2005
- [69]S. Yan et al., “A study of $NiZnCu$ -ferrite/ SiO nanocomposites with different ferrite contents synthesized by sol-gel method,” *J. Magn. Magn. Mater.*, 292, 304–309, 2005

- [70]M. Atif, H. S., and N. M., “Magnetization of sol–gel prepared zinc ferrite nanoparticles: Effects of inversion and particle size,” *Solid State Commun.*, 138, 8, 416–421, 2006
- [71]M. J. Akhtar, N. M., J. S., and A. M., “Cation distribution in nanocrystalline ZnFe_2O_4 investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy,” *J. Phys. Condens. Matter*, 21, 40, 405303, 2009
- [72]H. Ehrhardt, “Structural evolution of ball-milled ZnFe_2O_4 ,” *J. Alloys Compd.*, 339, 1–2, 255–260, 2002.
- [73]C. Vázquez-Vázquez, *et.al.*, “Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles,” *J. Nanoparticle Res.*, 13, 4, 1663–1676, 2011
- [74]L. Herojit singh,, *et.al.*, “Atomic Scale Study on the Thermal Evolution of Local Structure and Magnetic Properties in Oleic Acid Coated Iron Oxide Nanoparticles” *J. Phys. Chem. C*, 117, 25042–25051, 2013
- [75]J. S. Micha, B. Dieny, J. R. Régnard, J. F. Jacquot, and J. Sort, “Estimation of the Co nanoparticles size by magnetic measurements in Co/SiO₂ discontinuous multilayers,” *J. Magn. Magn. Mater.*, 272, E967–E968, 2004
- [76]V. Blanco-Gutierrez et al., “Superparamagnetism and interparticle interactions in ZnFe_2O_4 nanocrystals,” *J. Mater. Chem.*, 22, 7, 2992, 2012
- [77]V. Blanco-Gutierrez et al., “Magnetic Behavior of ZnFe_2O_4 Nanoparticles : Effects of a Solid Matrix and the Particle Size,” *J. Phys. Chem. C*, 114, 1789–1795 2010
- [78]V. Blanco-Gutierrez, et al. “Superparamagnetic behavior of MFe_2O_4 nanoparticles and $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composites (M: Co, Ni)” *J. Phys. Chem. C*, 117, 40, 20927–20935, 2013
- [79]V. Blanco-Gutiérrez, et al. “ ZnFe_2O_4 nanoparticles: Different magnetic behavior when they are hosted in porous structures,” *Chem. Mater.*, 22, 22, 6130–6137, 2010
- [80]C. R. Vestal and Z. J. Zhang, “Effects of Surface Coordination Chemistry on the Magnetic Properties of MnFe_2O_4 Spinel Ferrite Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 32, 9828–9833, 2003

IV. Nanopartículas de ferrita encapsuladas en matrices inorgánicas y libres de matriz

IV.1. Caracterización estructural y morfológica

IV.1.1. Caracterización mediante XRD y TEM de las matrices mesoporosas de sílice

Los diagramas de difracción de rayos X a bajos ángulos de las matrices mesoporosas de sílice tipo MCM-41 (muestra MH) y SBA-15 (muestra SB) se representan en la Figura IV.1a y IV.1b respectivamente. Estos materiales de sílice son amorfos a escala atómica, sin embargo, debido a naturaleza porosa, se puede obtener información acerca del ordenamiento de los poros en la escala mesoscópica. En este sentido, se observan en ambos diagramas tres máximos que se pueden indexar a las reflexiones (100) (110) y (200) de una estructura 2D-hexagonal con simetría

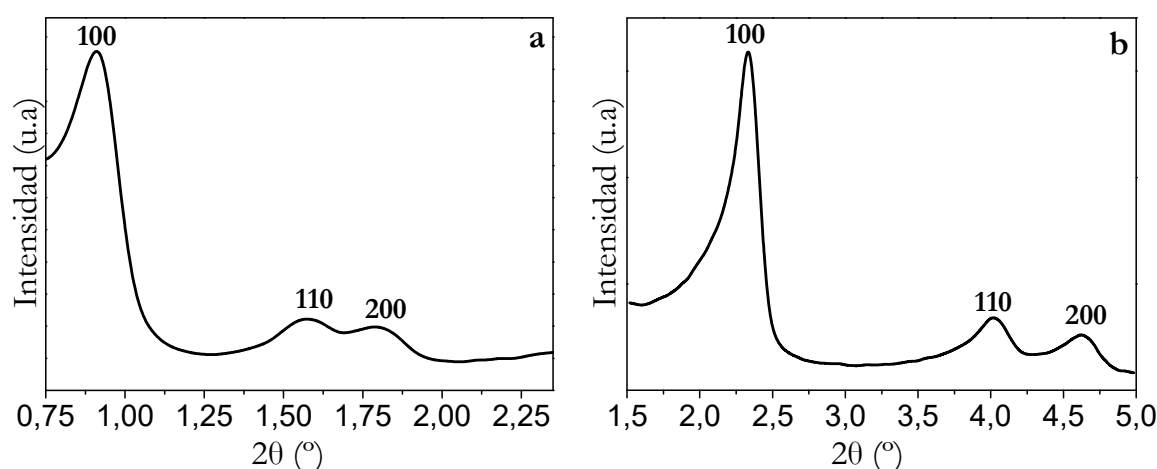


Figura IV. 1. Diagramas de difracción de rayos X a bajos ángulos de las muestras SB (a) y MH (b).

$p6mm$, de acuerdo con la estructura que presentan los materiales mesoporosos tipo MCM-41 y SBA-15 [1]. El máximo más intenso en ambos casos corresponde a la reflexión (100) de la red 2D hexagonal y que se debe a la periodicidad en la distancia entre dos planos de poros adyacentes.

En la Figura IV.2 se recogen las micrografías TEM de las matrices mesoporosas MH y SB, donde se puede observar para ambas muestras la red hexagonal de poros proyectada en la dirección [001] (Figuras IV.2b y IV.2c) y los canales proyectados a lo largo de una dirección perpendicular a su eje longitudinal (Figuras IV.2a, IV.2c y IV.2d). En la muestra SB en ocasiones los canales aparecen curvados como se observa en la Figura IV.2d, que se debe a la macroestructura en forma de tubo típica que presentan los materiales tipo SBA-15 [2]. Se ha medido el diámetro de canal (indicado mediante flechas en las micrografías IV.2a y IV.2c) en la matriz MH y en la matriz SB, y los valores se recogen en la Tabla IV. 1. Estos valores están de acuerdo con los diámetros de poro para materiales semejantes reportados en la bibliografía [2] [3][4].

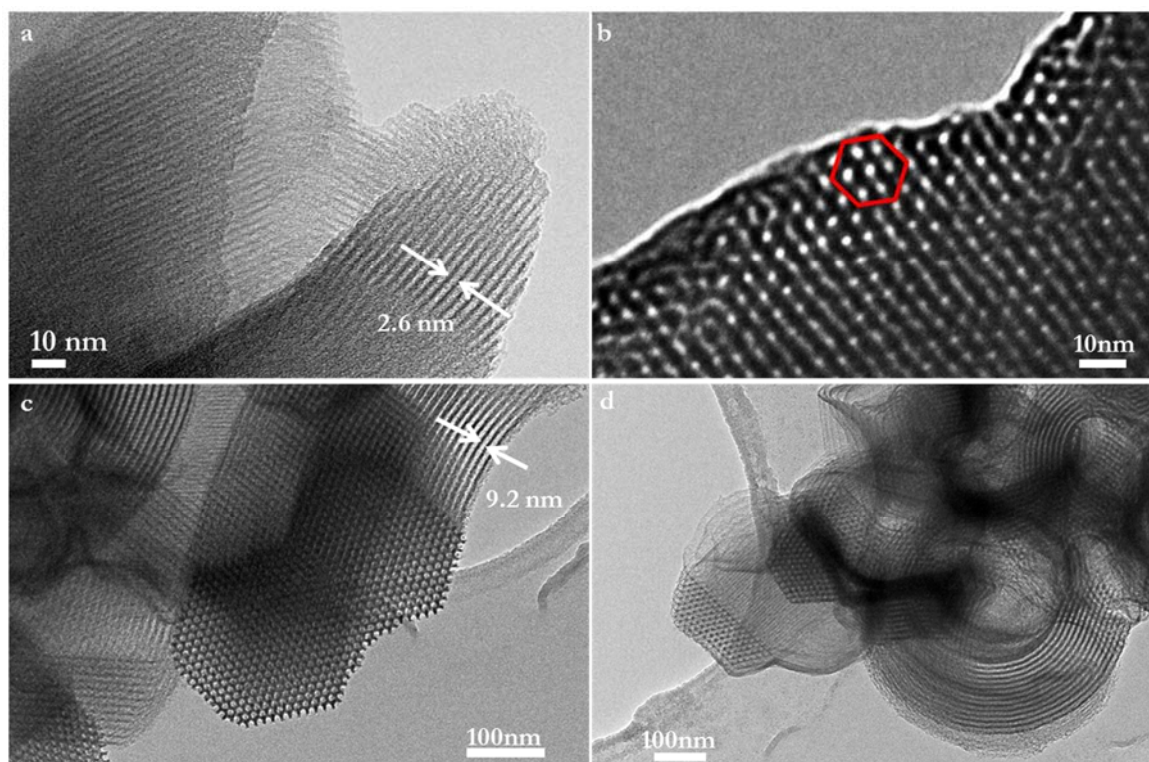


Figura IV. 2. . Micrografías TEM de las matrices mesoporosas de sílice MH (a y b) y SB (c y d).

En la Figura IV. 3a se representa de manera esquemática el ordenamiento de los poros que presentan los materiales mesoporosos tipo MCM-41 y SBA-15. Además se muestra una micrografía correspondiente a la muestra SB (Figura IV. 3b), en la se ha indicado mediante flechas el diámetro de poro (d_{pTEM}) así como es espesor de la pared (t). A partir la reflexión (100), se ha calculado la distancia entre dos planos consecutivos (d_{100}). Como se indica en el esquema

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{ec. IV.1}$$

$$a_0 = d_{poro} + t \quad \text{ec. IV.2}$$

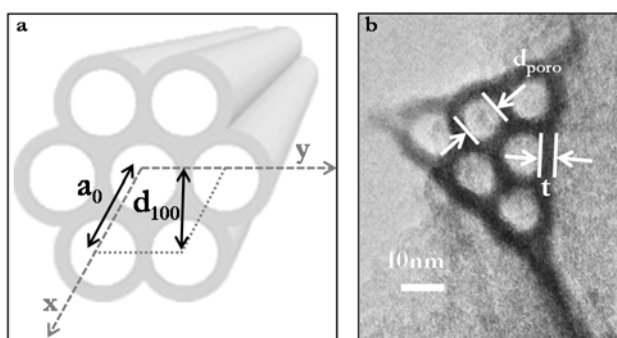


Figura IV. 3. Esquema de una estructura porosa con simetría 2D-hexagonal (a). Micrografía TEM de la muestra SB (d).

Tabla. IV.1. Parámetros microestructurales de las matrices mesoporosas de sílice.

MATRIZ	d_{pTEM} nm	a_0 nm	t_{calc} nm
MH	2.6	4.3	1.7
SB	9.2	11	1.8

d_{pTEM} : diámetro de poro determinado por TEM, a_0 : Parámetro de celda, t : espesor de la pared.

de la Figura IV.3a, con el valor de la distancia interplanar de la reflexión (100) y mediante la ecuación IV.1 se puede calcular el parámetro de celda (a_0), que corresponde a la distancia entre los centros de dos planos de poros contiguos (Tabla IV.1). Utilizando los valores del parámetro de celda y diámetro del canal medido a partir de las micrografías (D_{pTEM}), se ha calculado en cada caso el espesor de la pared (t_{calc}) mediante la ecuación IV.2 y los resultados se recogen en la Tabla IV.1. El espesor de pared calculado, está de acuerdo en ambos casos con el espesor de pared estimado a partir de las micrografías de TEM.

IV.1.2. Caracterización mediante XRD y TEM de las nanopartículas de ferrita encapsuladas en las matrices de sílice

En la Figura IV. 4 se recogen los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de ferritas (MFe_2O_4 , con $M=Fe, Co, Ni$ y Zn) encapsuladas en las matrices mesoporosas de sílice MH (Figura IV. 4a) y SB (Figura IV. 4b). En todos los casos se observa un máximo muy ancho a valores de 2θ comprendidos entre 20° - 30° que corresponden a la sílice de la matriz. De las

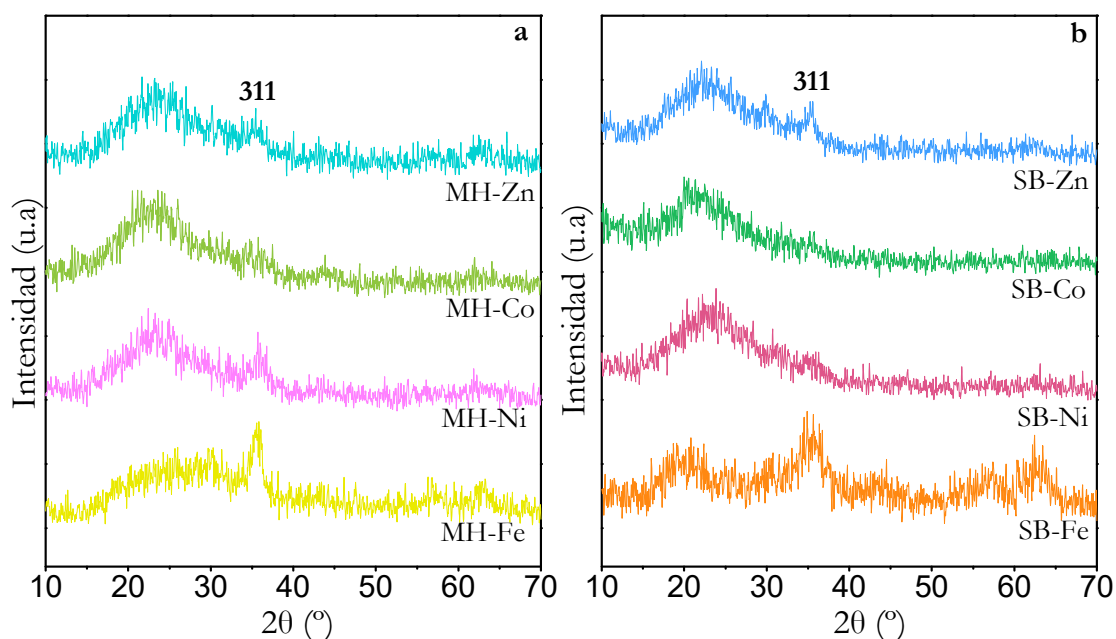


Figura IV. 4. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de ferrita encapsuladas en la matriz MH (a) y en la matriz SB (b).

reflexiones correspondientes a la estructura espinela solo se observa un máximo poco definido que corresponde a la reflexión (311) que es la más intensa, debido a que la proporción de ferrita respecto a la sílice es muy baja como se comentará posteriormente. Este hecho ha sido observado por otros autores en sistemas nanopartículas-matriz semejantes[5][6].

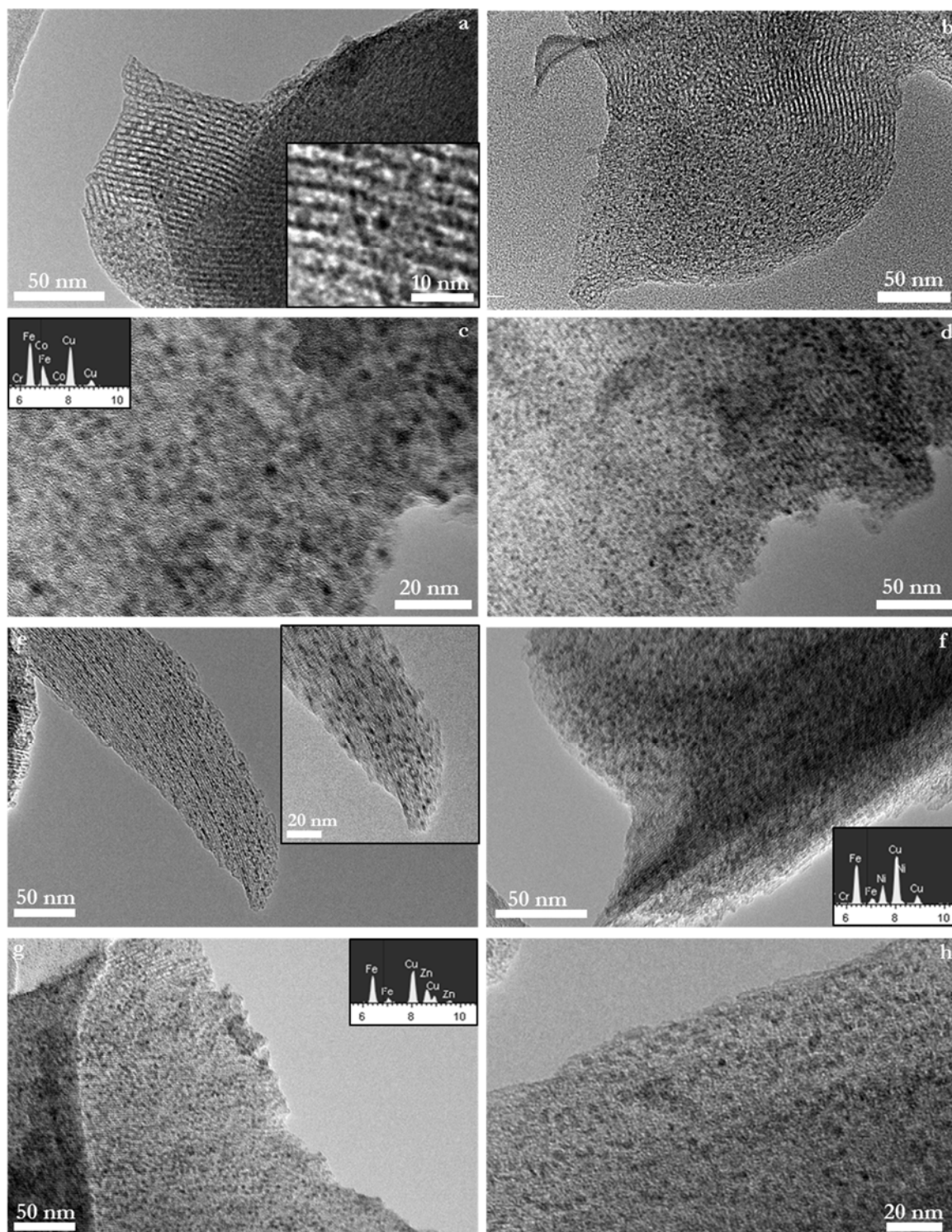


Figura IV. 5. Micrografías TEM de las nanopartículas de FeFe_2O_4 (a y b), CoFe_2O_4 (c y d), NiFe_2O_4 (e y f) y ZnFe_2O_4 (g y h) encapsuladas en la matriz MH.

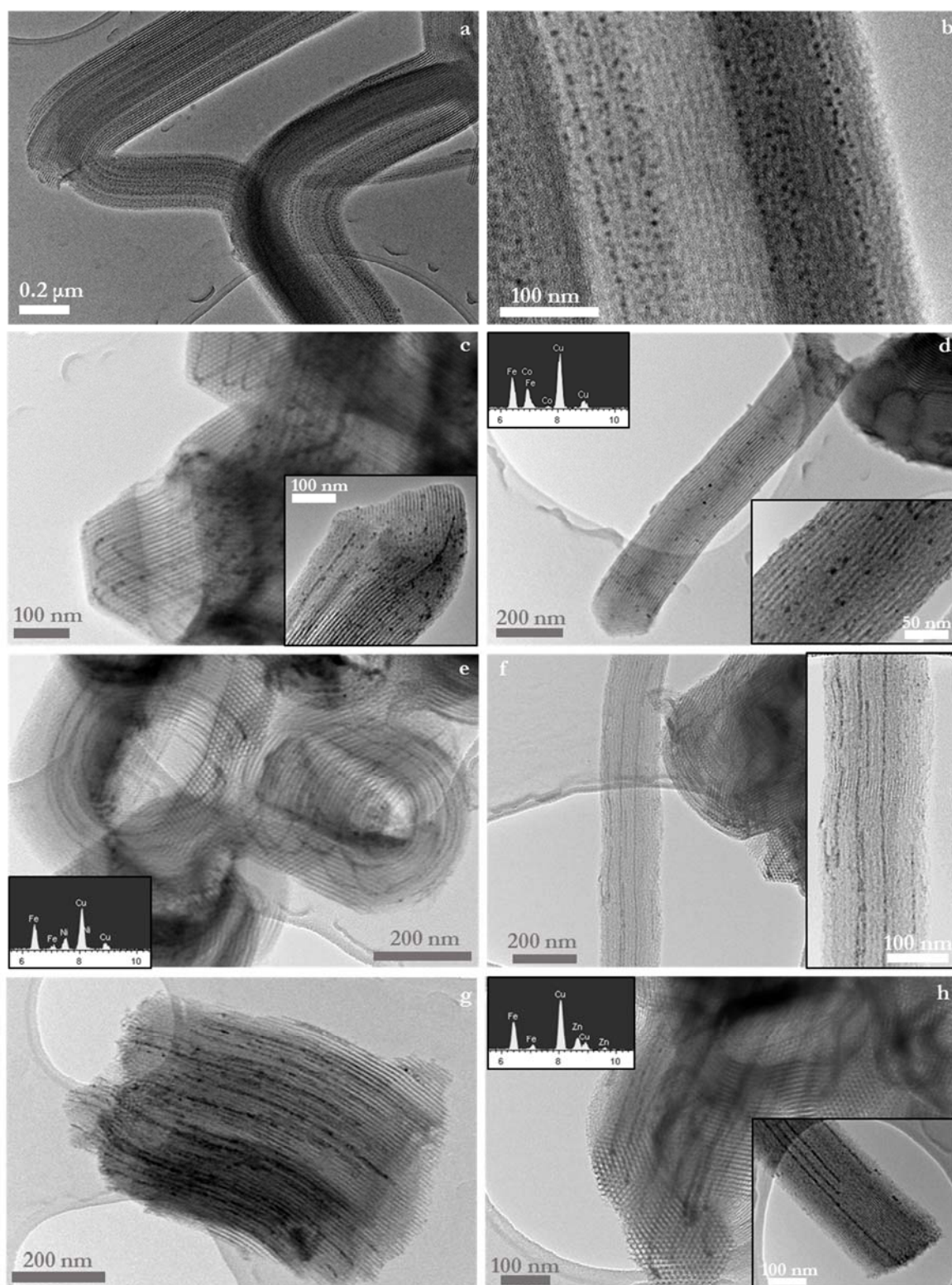


Figura IV. 6. Micrografías TEM de las nanopartículas de FeFe₂O₄ (a y b), CoFe₂O₄ (c y d), NiFe₂O₄ (e y f) y ZnFe₂O₄ (g y h) encapsuladas en la matriz SB.

En la Figura IV.5 se recogen las imágenes de TEM de las diferentes muestras de nanopartículas de ferrita encapsuladas en la matriz MH. En todas las muestras se observan nanopartículas con tamaños de aproximadamente 2.5 nm. Debido al pequeño diámetro de los poros es difícil visualizar la localización de las nanopartículas pero en las micrografías en las que se observa el eje longitudinal de los canales (Figuras IV.5c, f y h, *inset* Figuras IV.5a y e), si se desenfoca ligeramente la matriz se puede ver que las nanopartículas forman hileras. Esto hace pensar que se encuentran alojadas en los poros de la matriz ocupando prácticamente toda la anchura del canal. Los análisis mediante XEDS (*insets* Figuras IV.5c, f y g) indican en todos los casos una relación Fe:M de 2:1 que corresponde a la ferrita MFe_2O_4 estequiometría. La proporción de ferrita se ha estimado mediante análisis XEDS obteniéndose valores de 15% para las muestras MH-Fe, MH-Co y MH-Ni y del 20% para la muestra MH-Zn.

En la Figura IV.6 se muestran micrografías de las nanopartículas de ferrita encapsuladas en la matriz SB. En este caso debido al mayor tamaño de los poros, las nanopartículas se observan con mayor nitidez. A partir de las micrografías se ha estimado el tamaño de las nanopartículas de ferrita en la dirección perpendicular al canal, ya en la dirección longitudinal (dimensión mayor de la partícula) es difícil determinar los límites de las nanopartículas. Los valores medios de la dimensión de las nanopartículas en la dirección perpendicular al canal están comprendidos entre 5 y 8 nm en todas las muestras (Tabla VI.2). En todos los casos se observan nanopartículas que se encuentran alojadas en los canales de la matriz pero no todas ocupan completamente el canal. En las imágenes a más bajos aumentos (Figura IV.6a, f y g) se observa que las partículas están tan próximas que la apariencia es de hilos de partículas dentro del canal. Esto se puede observar de manera más nítida en las micrografías en las que se ha desenfocado la matriz (Figura IV.6c, e y h), donde se observa como las nanopartículas están formando hileras. Teniendo en cuenta que la mesoestructura de la matriz porosa es tubular, se puede observar que estas hileras de nanopartículas describen la misma curvatura que la matriz, lo que indica que las nanopartículas se encuentran en el interior del canal. Mediante análisis XEDS se ha obtenido el porcentaje de ferrita en las muestras, siendo del 10% en las muestras SB-Fe y SB-Co, 15% en la muestra SB-Zn y 17% en la muestra SB-Zn. La relación Fe:M determinada por XEDS es 2:1, de acuerdo con la estequiometría de las ferritas espinela MFe_2O_4 .

IV.1.3. Caracterización Textural mediante Adsorción de gases

En las Figuras IV.7 y IV.8 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las curvas de volumen acumulado y distribución de tamaño de poros correspondientes a las muestras de las matrices MH y SB vacías y con las nanopartículas de ferrita encapsuladas. En todos los casos, la forma de las isothermas es característica de materiales mesoporosos.

Las isothermas de la matriz MH y de las partículas encapsuladas en esta matriz (Figura IV.7a) presentan características de las tipo I y tipo IV con bucles de histéresis a P/P_0 aproximadamente 0.4 que se puede asociar a la adsorción-desorción en los canales de la estructura. En la zona de altas presiones, se observan también bucles de histéresis que se deben a poros interparticulares.

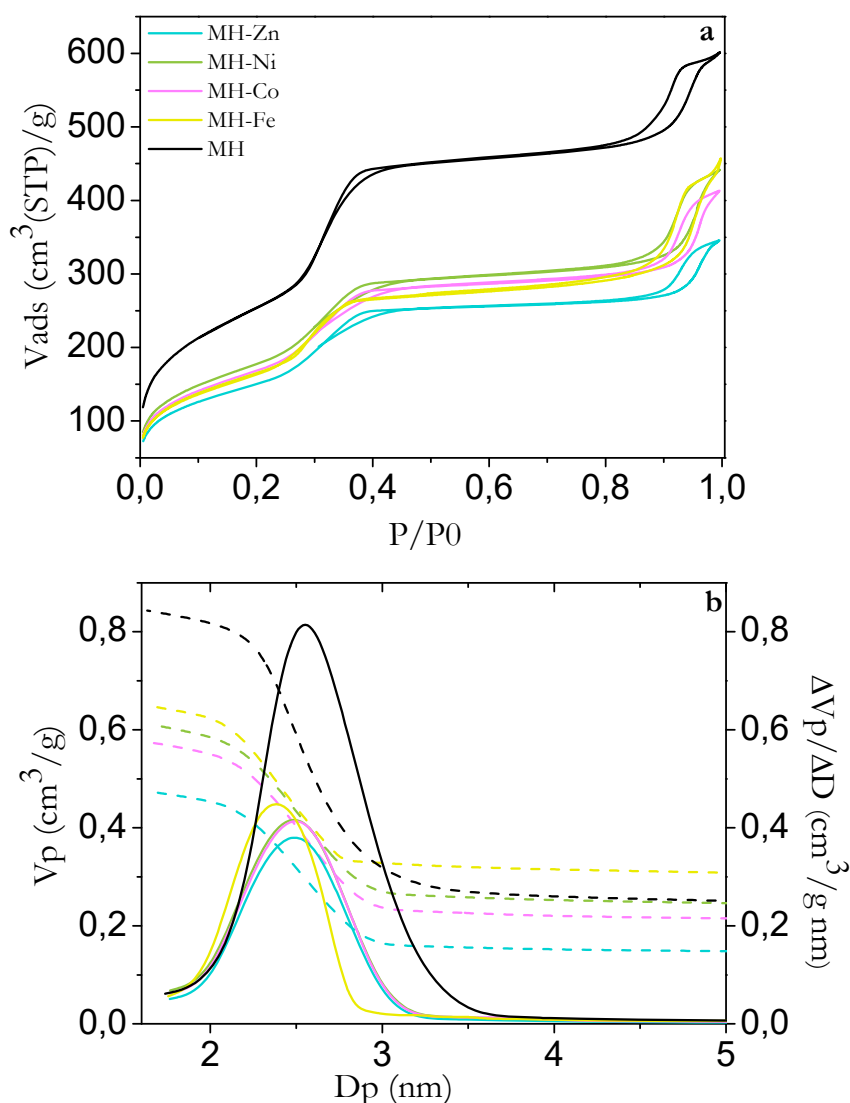


Figura IV. 7. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras de ferrita encapsuladas en la matriz MH (a). Distribución de tamaño de poro (línea continua) y volumen acumulado (línea discontinua) obtenidas a partir de la rama de adsorción de las isothermas de las muestras de ferrita encapsuladas en la matriz MH (b).

En las muestras de nanopartículas encapsuladas, los poros de la matriz están parcialmente ocupados por las nanopartículas lo que se refleja en la diferencia en la cantidad adsorbida (Figura IV.7a) y volumen acumulado (Figura IV.7b). Sin embargo, no es posible cuantificar el volumen ocupado por las nanopartículas ya que estas pueden bloquear los canales de forma que parte del volumen no sería accesible al N_2 en las medidas de adsorción.

Las isothermas de la matriz SB vacía y con las nanopartículas encapsuladas se muestran en la Figura IV.8a y son de tipo IV con bucles de histéresis que se extienden desde valores de presión relativa de aproximadamente 0.45 hasta la zona de altas presiones. El tramo casi vertical en las ramas de adsorción y desorción ($P/P_0=0.65-0.75$) se puede asociar a la condensación y evaporación respectivamente en los canales de la mesoestructura, mientras que la existencia de

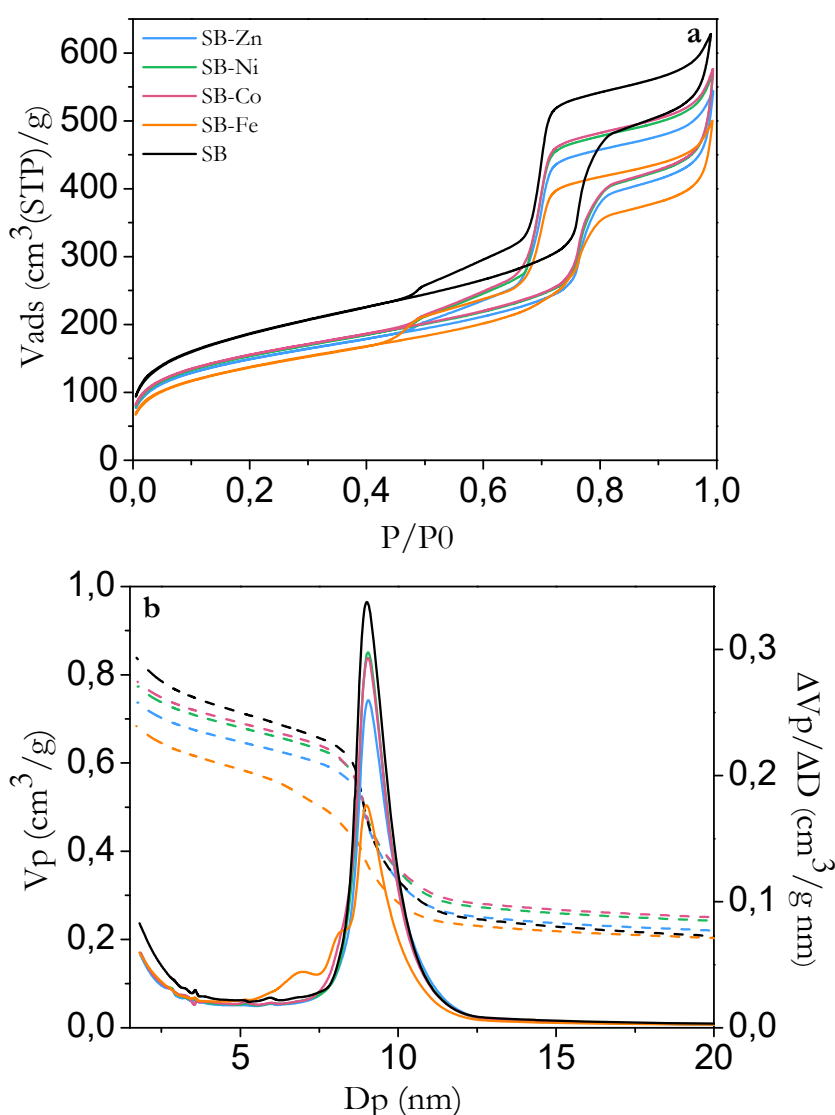


Figura IV. 8. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras de ferrita encapsuladas en la matriz SB (a). Distribución de tamaño de poro (línea continua) y volumen acumulado (línea discontinua) obtenidas a partir de la rama de adsorción de las isothermas de las muestras de ferrita encapsuladas en la matriz SB (b).

histéresis a $P/P_0 > 0.8$ se debe probablemente a poros entre partículas o zonas de la muestra con poco grado de orden. Si se compara la isoterma correspondiente a la muestra SB con las de las nanopartículas encapsuladas, las diferencias en la cantidad adsorbida y volumen acumulado de poros (Figura IV.7b) se deben en parte al volumen de los canales de la matriz ocupados por las nanopartículas. Tanto la forma de las isotermas, como los máximos que aparecen en las curvas de distribución de tamaños de poros, indican que el proceso de síntesis de las nanopartículas de ferrita no afecta a la estructura mesoporosa de las matrices.

En la Tabla IV.2 se recogen los parámetros texturales obtenidos a partir de las medidas de adsorción de N_2 junto con los valores de tamaño de las nanopartículas encapsuladas en el interior de los canales de la matriz (D_{TEM}). Las nanopartículas incorporadas a los canales crean nueva superficie pero, al mismo tiempo, parte de la superficie interna de los canales ya no es accesible a las moléculas de N_2 . Como resultado, en todas las muestras el área BET es muy inferior a la correspondiente a la matriz vacía, sin embargo, de las diferencias en el área BET nos puede deducir la cantidad de nanopartículas que se incorporan a la matriz. Por otra parte, el diámetro de poro determinado a partir de las medidas de adsorción, tanto en las matrices como en las nanopartículas encapsuladas ($D_{p,ADS}$ en la Tabla IV.2) está de acuerdo con los

Tabla IV.2. Parámetros microestructurales y texturales de las matrices mesoporosas de sílice y de las nanopartículas de ferrita encapsuladas.

MUESTRA	%	D_{TEM}	S_{BET}	V_p	$D_{p,ADS}$
	ferrita	nm	m ² /g	cm ³ /g	nm
MH	-	-	925	0.84	2.6
MH-Fe	15	2.5	598	0.64	2.4
MH-Co	15	2.5	615	0.57	2.5
MH-Ni	15	2.5	648	0.61	2.5
MH-Zn	20	2.5	547	0.47	2.5
SB	-	-	673	0.84	9
SB-Fe	10	5-8	496	0.74	9
SB-Co	10	5-8	556	0.77	9
SB-Ni	17	5-8	553	0.78	9
SB-Zn	15	5-8	535	0.68	9

% ferrita: determinado mediante análisis XEDS, D_{TEM} : diámetro de partícula estimado a partir de las imágenes TEM, S_{BET} : área superficial BET, V_p : volumen acumulado de poros, $D_{p,ADS}$: diámetro de poro obtenido a partir de las medidas de adsorción.

valores del diámetro de los canales medidos a partir de las micrografías ($D_{p,TEM}$ en la Tabla IV.1).

IV.1.4. Caracterización mediante XRD y TEM de los nanohilos de ferrita

En la Figura IV.9 se recogen los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de nanohilos de ferrita de composición MFe_2O_4 (con $M = Fe, Co, Ni$ y Zn) obtenidos a partir de las muestras de ferrita encapsuladas en la matriz SB una vez eliminada la sílice. Los diagramas de difracción indican que todas las muestras cristalizan en el tipo estructural espinela (G.E. $Fd\bar{3}m$). No se observan fases secundarias, ni tampoco el máximo ancho que se puede atribuir a presencia de sílice, lo que indica que la matriz porosa ha sido eliminada. El tamaño de dominio cristalográfico de las muestras se ha estimado aplicando la fórmula de Scherrer (ec.III.1) a la reflexión (311) [7] y los valores se recogen en la Tabla IV.3. En todas las muestras los máximos de difracción son anchos como corresponde a partículas de tamaño nanométrico, sin embargo, son máximos menos anchos que en muestras con partículas de las misma composición y tamaño semejante preparadas por otros métodos [8]. Esto puede deberse a que las partículas forman nanohilos relativamente largos, como se verá a continuación, lo que puede hacer que los máximos de difracción se estrechen.

En las Figuras IV.10 y IV.11 se recogen las imágenes TEM de las diferentes muestras de

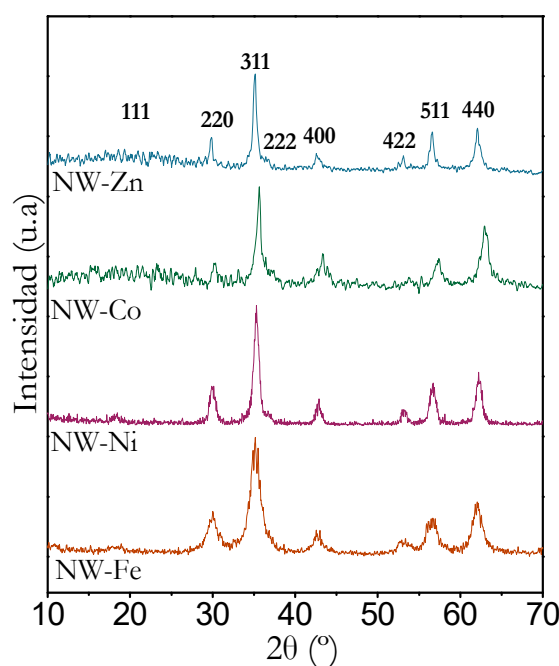


Figura IV. 9. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de nanohilos de ferrita.

nanohilos de ferrita de composición MFe_2O_4 (con $M = Fe, Co, Ni$ y Zn). En todos los casos se puede observar que las nanopartículas están dispuestas formando hileras de partículas. En las imágenes a más bajos aumentos (Figura IV.10a y g, Figura IV.11a, c y h) se puede observar que las nanopartículas forman agregados en forma de hilos, que replican la estructura de la matriz

porosa que ha actuado como molde. En este sentido, cabe destacar que los nanohilos están perfectamente consolidados, es decir, que no se rompen después del tratamiento fuertemente básico empleado para disolverla matriz de sílice. Además, se puede observar que los nanohilos siguen manteniendo la morfología de la mesoestructura de la matriz SB después de haber eliminado la matriz porosa, como se puede observar por ejemplo en las Figuras IV.11a y h, en las que se ven conjuntos de nanohilos formando una estructura con forma de anillo (Figura IV.11a) o curvados, como aparecen en los canales de la matriz (Figuras IV.11h). En las imágenes a más altos aumentos (Figura IV.11b y f) se pueden observar secuencias de planos que reflejan el buen grado de cristalinidad de las partículas. Se han indicado mediante flechas algunos espaciados interplanares que se pueden asignar al tipo estructural espinela.

A partir de las micrografías se ha estimado el tamaño de partícula (dimensión menor en su eje transversal) (D_{TEM}) en todas las muestras, y los valores se recogen en la Tabla IV.3 junto con

Tabla IV.3. Parámetros microestructurales de los nanohilos de ferrita.

MATRIZ	D_{RX}	D_{TEM}
	nm	nm
NW-Fe	9.2	5-8
NW-Co	10.2	5-8
NW-Ni	8.7	5-8
NW-Zn	9.1	5-8

D_{RX} : tamaño de dominio cristalográfico, D_{TEM} : tamaño de partícula determinado por TEM.

los valores de dominio cristalográfico calculados mediante la ecuación de Scherrer (D_{RX}). Como se puede observar, el acuerdo entre los valores de dominio cristalográfico calculados y los valores de tamaño de partícula determinados por TEM es bastante razonable, aunque se acerca más a los valores más altos estimados ($\sim 8\text{nm}$). Por otra parte, la mayoría de las partículas presentan tamaños de partículas en el rango comprendido entre 5 y 8 nm en su eje transversal, sin embargo a lo largo del eje longitudinal algunas partículas pueden presentar dimensiones de hasta 15 nm. Teniendo en cuenta que las muestras se someten a un

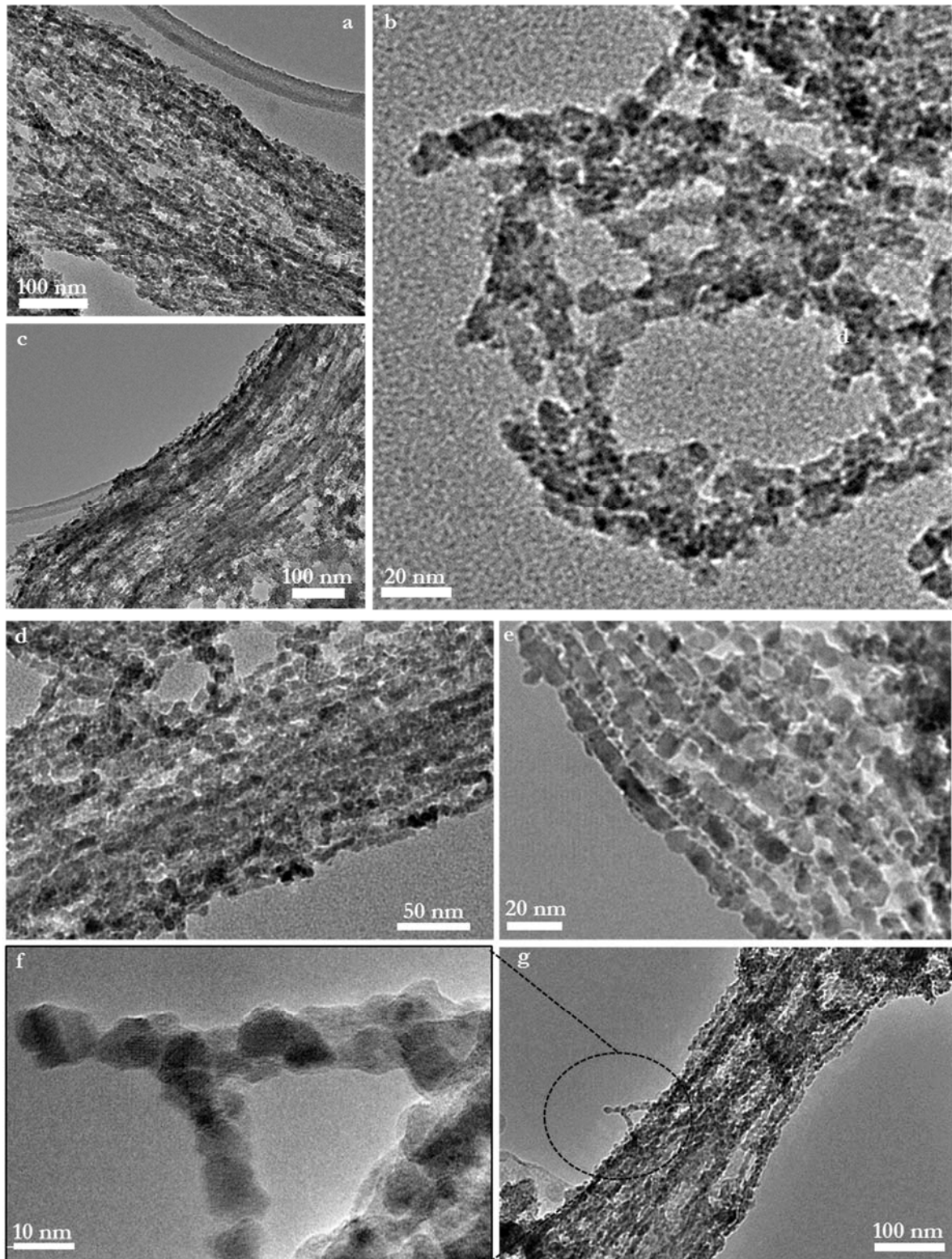


Figura IV. 10. Imágenes TEM de las muestras de nanohilos de ferrita: NW-Fe (a-c) y NW-Co (d-g).

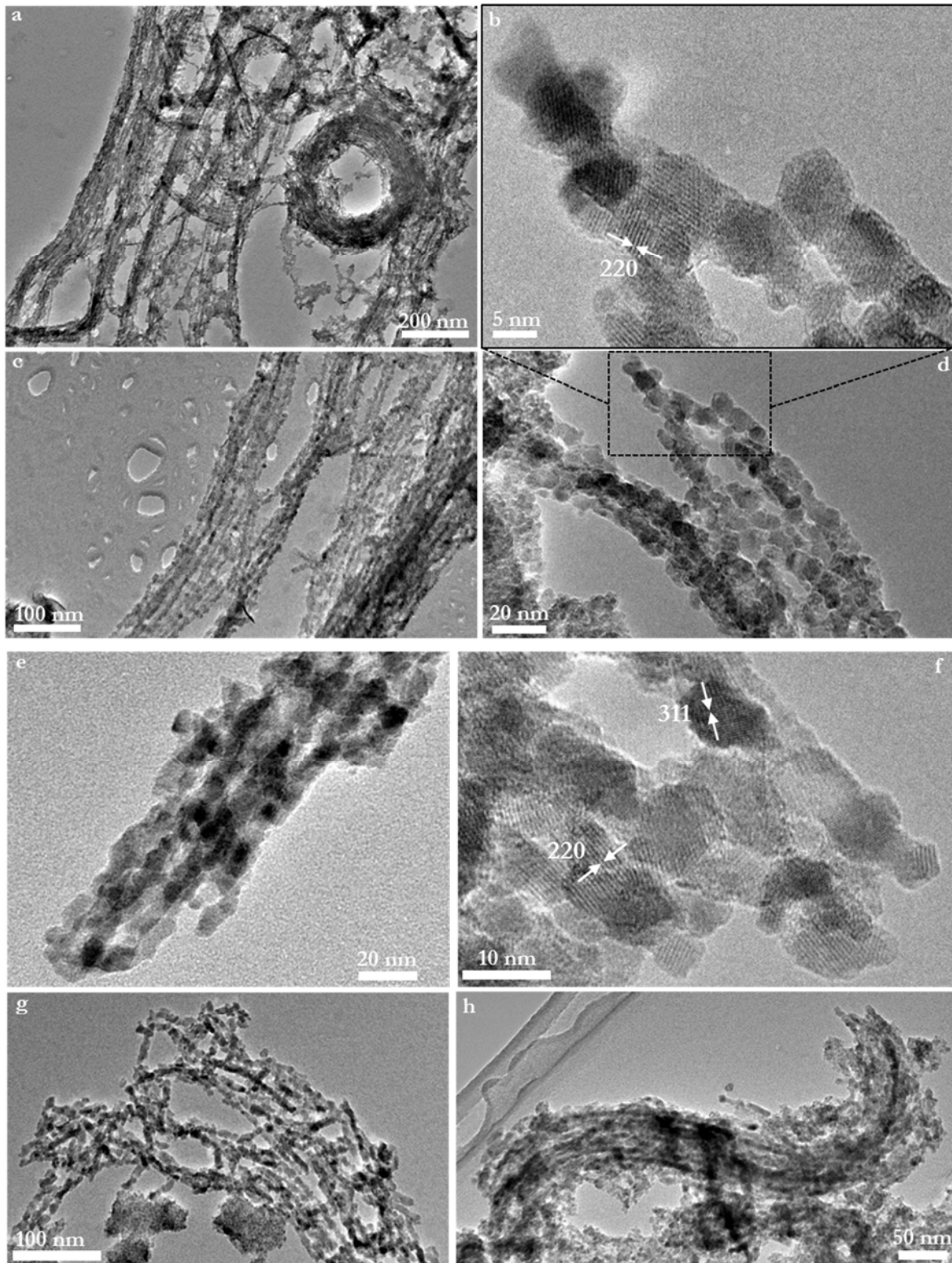


Figura IV. 11. Imágenes TEM de las muestras de nanohilos de ferrita: NW-Ni (a-d) y NW-Zn (e-h).
tratamiento térmico previo a la eliminación de la matriz de sílice con objeto de consolidar las
partículas en el seno de la matriz, es probable que las partículas se hayan soldado y, en algún
caso, no se pueden distinguir las partículas individuales.

IV.2. Propiedades magnéticas de las nanopartículas de ferrita encapsuladas en matrices mesoporosas y libres de matriz

En el estudio de las propiedades magnéticas de las diferentes muestras, se han realizado medidas de susceptibilidad magnética ZFC (*Zero Field Cooling*) y FC (*Field Cooling*) a temperaturas comprendidas entre 2 y 300 K con un campo magnético aplicado de 500 Oe. En algunas muestras, las medidas de susceptibilidad se han realizado también a alta temperatura (300-700K). Además, se han realizado medidas de magnetización frente a un campo aplicado entre -5 y 5 a temperaturas de 5K y 250K. En el caso de las muestras de ferrita encapsuladas en las matrices mesoporosas, los resultados se han analizado teniendo en cuenta el porcentaje de ferrita que se obtiene a partir de los análisis XEDS. A partir de las medidas de susceptibilidad y magnetización de las diferentes muestras, se ha estudiado el efecto de la composición, del tamaño de partícula, de la matriz porosa y de las interacciones entre partículas en el comportamiento magnético.

IV.2.1. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización

En las Figuras IV.12 y IV.13 se recogen las curvas de susceptibilidad magnética ZFC y FC e inversa de la susceptibilidad respectivamente, medidas a $T=2-300$ K, de las muestras de ferrita de composición MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Ni$ y Zn) encapsuladas en las matrices MH y SB y libres de matriz. En la Figura IV.14 se recogen las curvas ZFC y FC e inversa de la susceptibilidad medidas hasta temperatura de 700K para las muestras MH-Co, SB-Co, NW-Co y NW-Ni. Si se comparan las muestras de ferrita encapsuladas en las matrices MH y SB, se puede observar que los valores de susceptibilidad en las muestras SB-M son algo mayores que en las muestras MH-M, sin embargo, en las muestras de ferrita de zinc, la muestra SB-Zn presenta una susceptibilidad menor que la muestra MH-Zn. Por otra parte, al comparar las muestras SB-M y NW-M se puede observar que, en todos los casos, excepto en la muestra NW-Fe, los valores de la susceptibilidad son mayores en las muestras de nanohilos de ferrita (NW-M). En todas las muestras se ha estimado la temperatura de bloqueo (T_B) a partir del valor máximo en la curva de susceptibilidad ZFC y los valores obtenidos se recogen en la Tabla IV.5. De manera general, se puede observar que, los valores de T_B en las muestras de la misma composición aumentan en el siguiente orden: $NW-M > SB-M > MH-M$. El hecho de que las muestras SB-M presenten valores de T_B más altos que las muestras MH-M, está de acuerdo con el mayor tamaño de partícula de las nanopartículas encapsuladas en la matriz SB (ecuación I.11). Además, se puede observar que los valores de T_B en las muestras de nanohilos son mucho más altos que los correspondientes a las muestras de partículas encapsuladas en las diferentes matrices, lo puede estar relacionado con la existencia de interacciones dipolares más intensas en esas muestras.

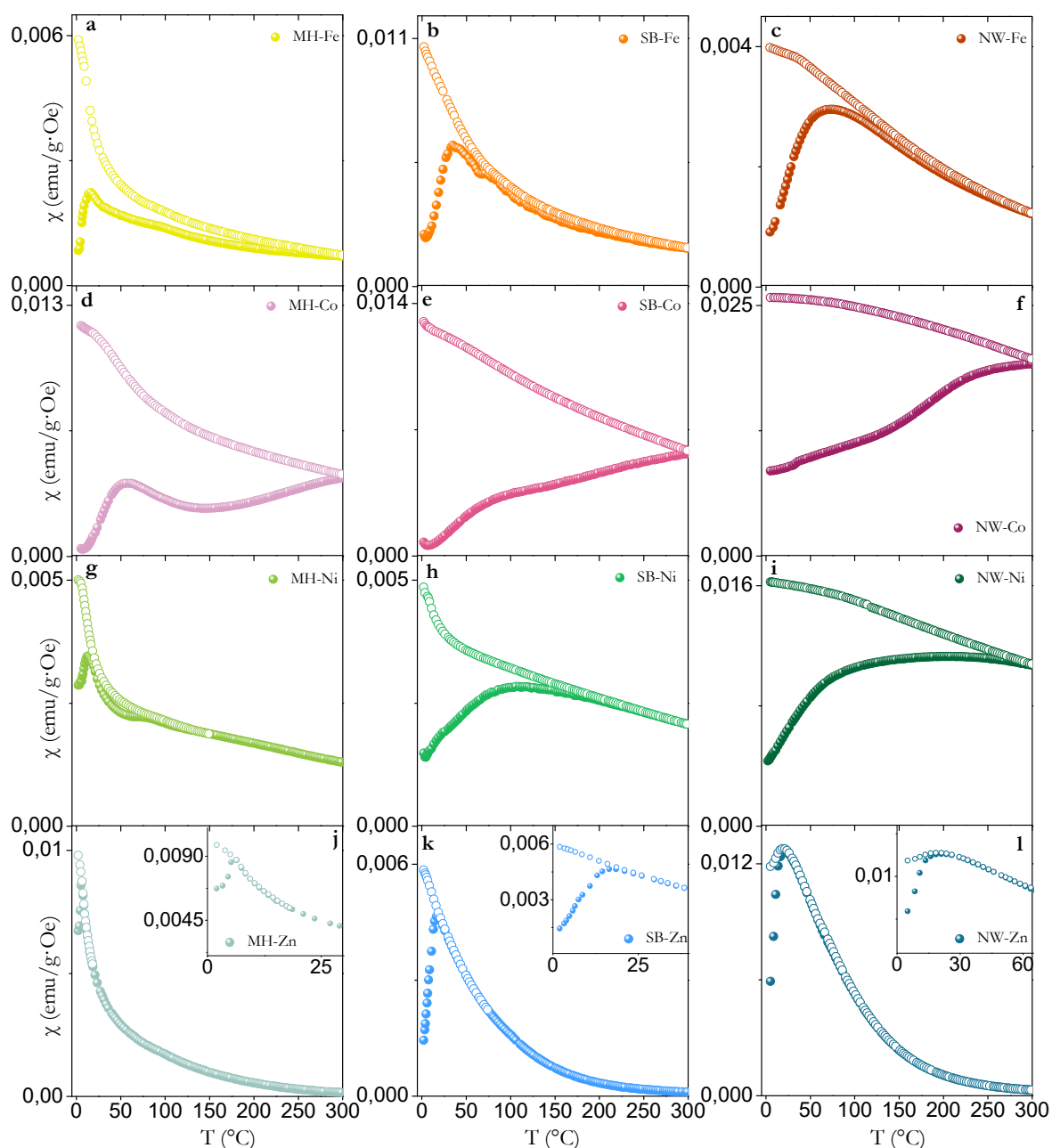


Figura IV. 12. Susceptibilidad magnética ZFC y FC de las muestras de composición MFe_2O_4 (M: Fe, Co, Ni y Zn) encapsuladas en la matriz MH (a, d, g, j), matriz SB (b, e, h, k) y libres de matriz (c, f, i, l).

Con respecto a la forma de las curvas de susceptibilidad, en todas las muestras de nanopartículas encapsuladas en la matriz MH, el máximo de la curva ZFC es estrecho. Además, excepto en la muestra MH-Zn, la curva ZFC presenta una anomalía a temperaturas $\sim 100K$ en la muestra MH-Fe, $\sim 300K$ en la muestra MH-Co y $\sim 80K$ en la muestra MH-Ni. El primer máximo en cada caso correspondería a las nanopartículas de en torno a 2.5 nm que se encuentran alojadas en el interior de los canales de la matriz. Teniendo en cuenta que en las imágenes de TEM no se observan partículas grandes fuera de la matriz, es probable que la

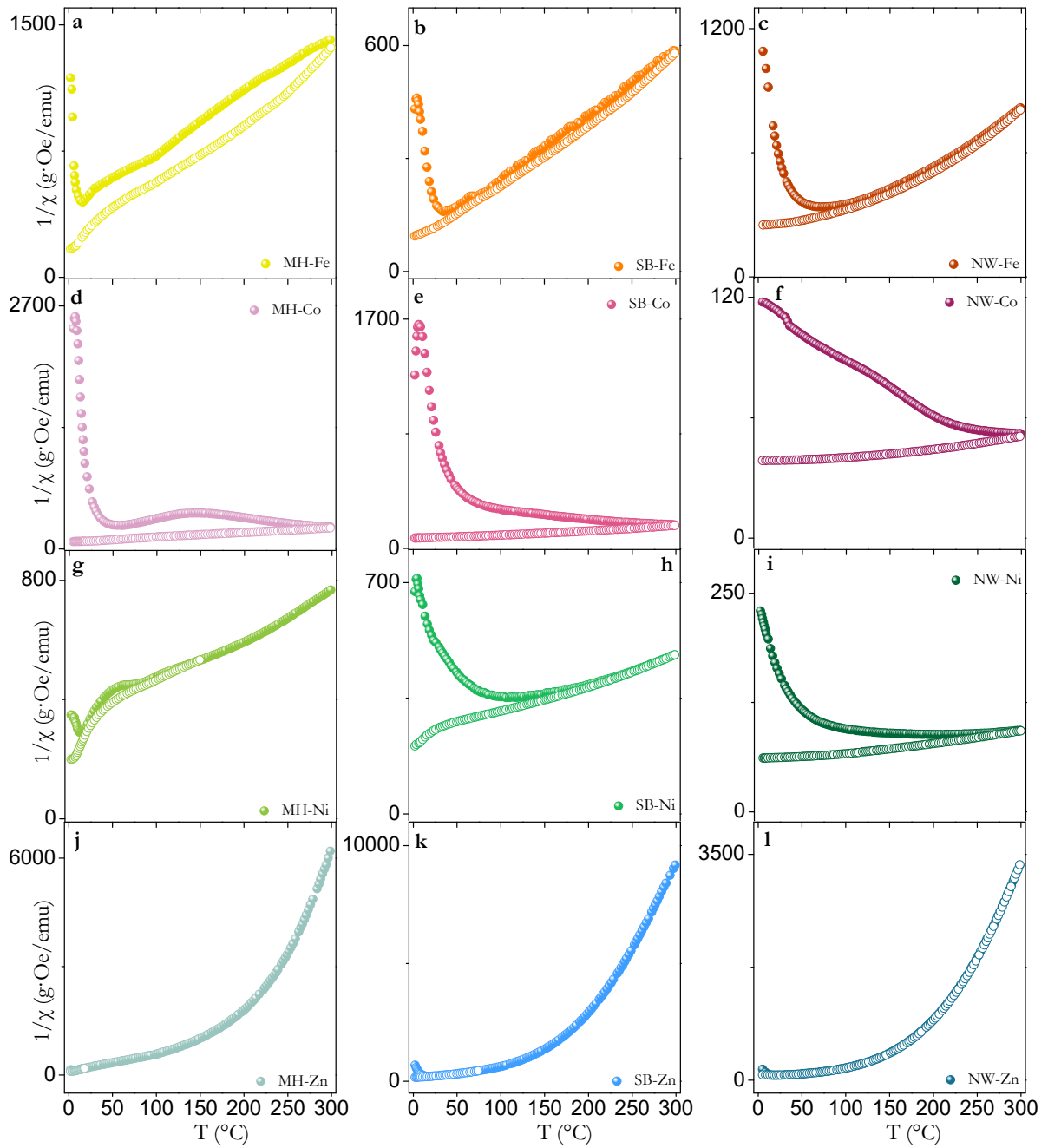


Figura IV. 13. Inversa de la susceptibilidad ZFC y FC de las muestras de composición $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M: Fe, Co, Ni y Zn) encapsuladas en la matriz MH (a, d, g, j), matriz SB (b, e, h, k) y libres de matriz (c, f, i, l).

anomalía observada en cada caso corresponda a partículas de un tamaño algo mayor que se hayan podido formar en zonas desordenadas o con defectos de la matriz porosa. Por otra parte, se puede observar para una

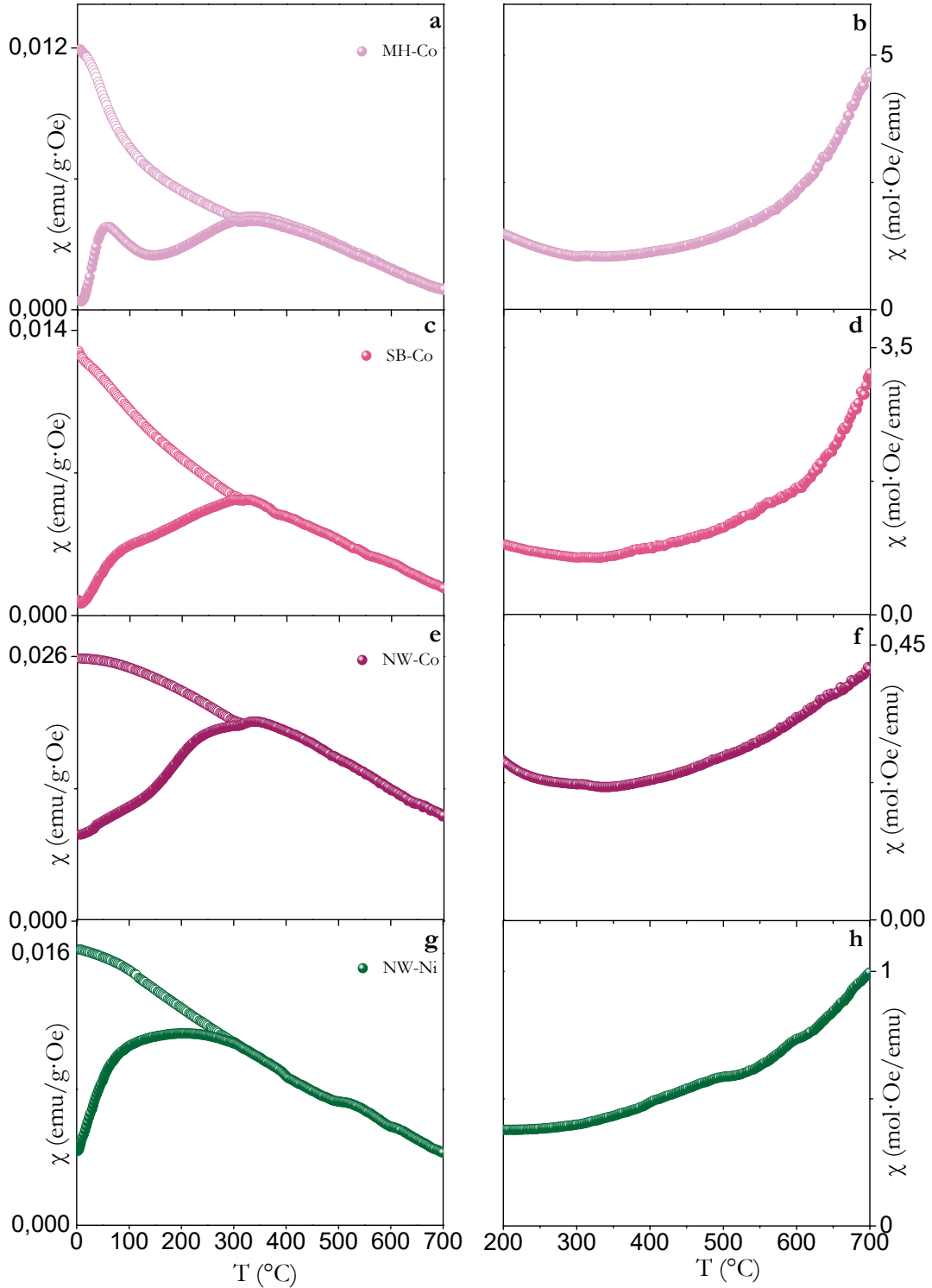


Figura IV. 14. Curvas ZFC y FC medidas hasta 700K e inversa de la susceptibilidad de las muestras de composición $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M:Fe, Co, Ni y Zn) encapsuladas en la matriz MH (a, d, g, j), matriz SB (b, e, h, k) y libres de matriz (c, f, i, l).

misma composición, que las curvas ZFC son mucho más estrechas en el caso de las muestras de ferrita encapsuladas en la matriz MH (Figura IV.12 a, d, g, j) en comparación con las muestras de nanopartículas encapsuladas en la matriz SB (Figura IV.12 b, e, h, k), y estas a su vez, son más estrechas que las muestras de nanohilos (Figura IV.12 c, f, i, l). Las diferencias que se observan, al comparar las muestras de nanopartículas encapsuladas en ambas matrices, se pueden deber a la diferencia en el tamaño de las partículas que se encuentran alojadas en los canales de la matriz. En cuanto a las muestras de nanohilos, la anchura de la curva ZFC puede estar relacionada con una distribución más ancha de temperaturas de bloqueo debido a una distribución ancha de tamaños, y/o a la presencia de interacciones dipolares intensas en estas muestras.

Tabla. III. 4. Parámetros magnéticos de las muestras de ferrita MFe_2O_4 encapsuladas en matrices (MH-M y SB-M) y libres de matriz (NW-M).

MUESTRA	T_B	$H_{C,5K}$	$M_{S,5K}$		K	H_K	$\mu_{SP,MAX}$	V_{calc}
	K	Oe	emu/g	μB	erg/cm ³ ($\times 10^{-5}$)	Oe	μB ($\times 10^{-4}$)	nm ³
MH-Fe	16	1900	21.45	0.89	9.7	17217	0.49	38
SB-Fe	35	2220	25.12	1.04	9.2	13899	1.5	106
NW-Fe	73	1780	16.06	0.67	2.8	6684	7.5	67
MH-Co	56	12800	31.80	1.34	14.1	16723	2.7	94
SB-Co	300	13040	39.35	1.65	16.7	16081	43	659
NW-Co	350	5680	53.74	2.26	15.3	10772	392	744
MH-Ni	13	1070	15.93	0.67	7.1	16587	14	93
SB-Ni	108	620	16.82	0.71	8.1	17835	101	81
NW-Ni	150	455	25.64	1.08	2.9	4215	111	2292
MH-Zn	6.4	510	22.00	0.95	9.1	15516	0.07	34
SB-Zn	17	680	20.69	0.89	8.7	15766	0.22	39
NW-Zn	21	330	27.92	1.21	3.7	5005	5.8	73

T_B : Temperatura de bloqueo. $H_{C,5K}$: Campo coercitivo a 5K. $M_{S,5K}$: Magnetización a la saturación a 5K. K : Constante de anisotropía. H_K : campo de la anisotropía. $\mu_{SP,MAX}$: momento superparamagnético máximo, V_{calc} : Volumen magnético efectivo.

Se puede observar también que las muestras de ferrita de cobalto presentan curvas de susceptibilidad ZFC mucho más anchas (Figura. IV.12 d,e y f, IV.13 a,c e), con valores de temperatura de bloqueo que son más elevados que en el caso de las muestras de las demás composiciones. Esto se debe, como se ha comentado previamente, a la mayor anisotropía intrínseca del catión Co^{2+} en comparación con los cationes divalente de las demás composiciones [9], [10].

Además, se puede observar que en todas las muestras, excepto en las muestras de composición ZnFe_2O_4 y en la muestra MH-Ni, las curvas ZFC y FC presentan una irreversibilidad más o menos pronunciada. En el caso de las muestras SB-Fe y NW-Fe la diferencia entre la temperatura del máximo y la temperatura de irreversibilidad no es muy grande, sin embargo, en la muestra MH-Fe las curvas no convergen hasta una temperatura próxima a 300K. En el caso de las muestras de ferrita de cobalto, tanto en las muestras de nanopartículas encapsuladas en las matrices (MH-Co y SB-Co) como en la muestra de nanopartículas libres de matriz (NW-Co), la T_{irr} se encuentra ligeramente por encima de 300K (Figura IV. 13a, c y e). En el caso de las muestras de ferrita de níquel, se observa irreversibilidad en las muestras SB-Ni y NW-Ni, siendo más pronunciada en el caso de la muestra de nanohilos (Figura IV. 11i y Figura IV. 14g). Tanto la anchura del máximo de la curva ZFC, como la diferencia entre T_{max} y T_{irr} , se asocian habitualmente a la distribución del tamaño de partícula o a interacciones dipolares entre partículas [11], [12].

En cuanto a la forma de las curvas por debajo de la T_B , se puede observar en todas las muestras, excepto en la muestra NW-Zn (Figura IV. 11l), una gran diferencia entre los valores de susceptibilidad de las curvas ZFC y FC. Además, se observa en todas las muestras de nanopartículas encapsuladas, que los valores de susceptibilidad de la curva FC tienden hacia valores crecientes al bajar la temperatura desde la temperatura de bloqueo, lo que sugiere la ausencia de interacciones entre partículas. En el caso de las muestras de nanohilos, los valores de susceptibilidad FC al bajar la temperatura tienden a un valor constante en las muestras NW-Fe, NW-Co y NW-Ni (Figura IV. 11c, f y i). Este hecho indica que probablemente en estas muestras las interacciones dipolares entre partículas deben ser importantes [13], [14]. En el caso de la muestra NW-Zn la curva FC decrece al bajar la temperatura desde la T_B . En esta muestra, es probable que las interacciones superficiales entre partículas sean las responsables de este comportamiento.

En la Figura IV. 15 se muestran las curvas $-\partial(\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}})/\partial T$ que representan las distribuciones de barreras de energía [15] y que reflejan la distribución de temperaturas de bloqueo. En todos los casos se observa un máximo localizado a temperaturas inferiores a la T_B que indica que a esa temperatura se han superado la mayor parte de las barreras de energía. Como se puede observar las curvas de distribución de barreras de energía son más anchas en las muestras de ferrita de cobalto que en las muestras de las demás composiciones. Además, en las muestras de ferrita encapsuladas en la matriz MH, las distribuciones son más estrechas que en las muestras de nanopartículas encapsuladas en la matriz SB. Esto está de acuerdo con la diferencia de tamaño

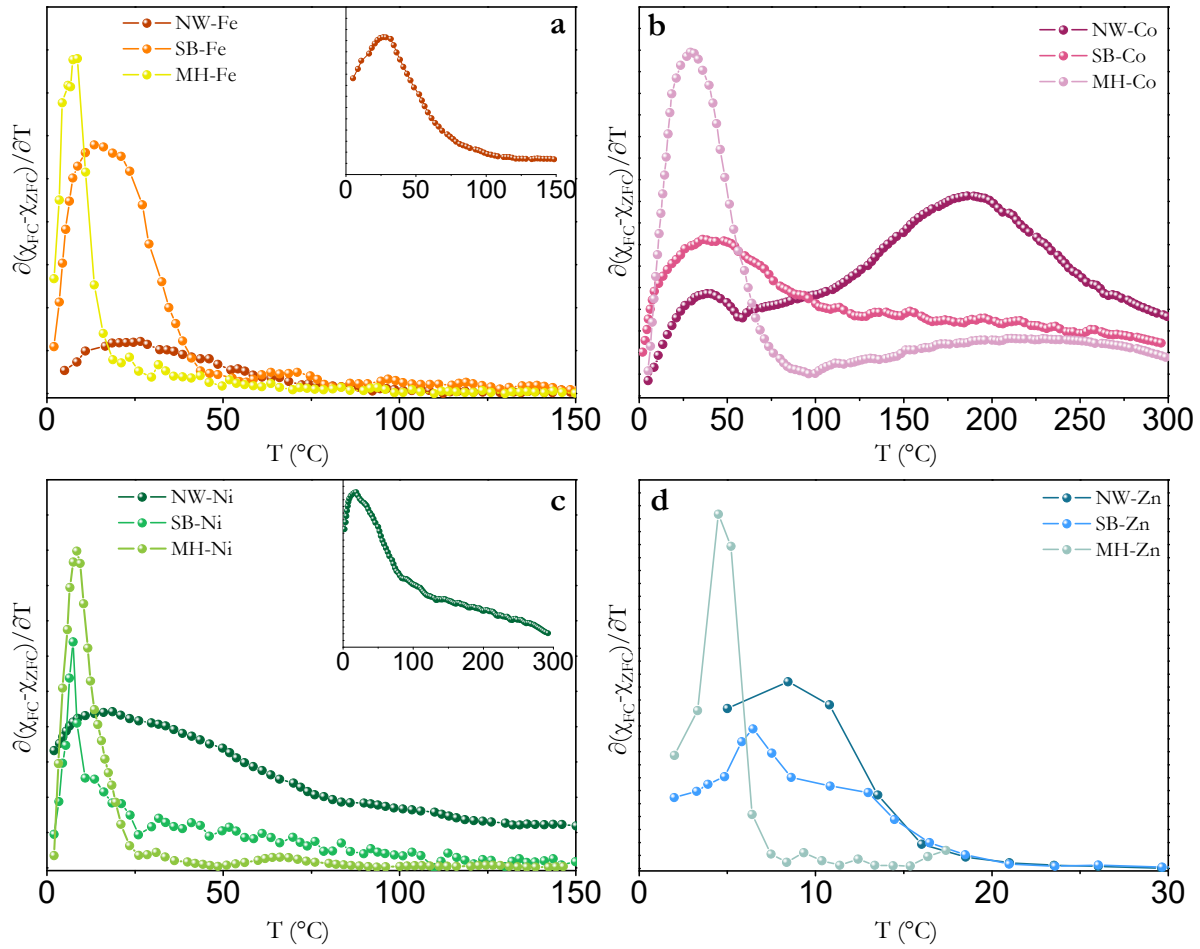


Figura IV. 15. Curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ de las muestras de nanopartículas encapsuladas en la matriz MH, matriz SB y libres de matriz de composición FeFe_2O_4 (a), CoFe_2O_4 (b), NiFe_2O_4 (c) y ZnFe_2O_4 (d).

que presentan las partículas encapsuladas en una u otra matriz porosa. Las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ de las muestras de nanohilos son mucho más anchas que las curvas correspondientes a las partículas encapsuladas en la matriz SB. En ambos casos las partículas presentan un tamaño medio semejante (ver Tabla IV.4), por lo que lo más probable es que las interacciones dipolares entre partículas sean en gran medida las responsables de ensanchar las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ en estas muestras.

En las Figuras IV.16 y IV.17 se recogen las curvas de la variación del momento superparamagnético (μ_{SP}) con la temperatura para todas las muestras, obtenidas a partir de las curvas de la inversa de la susceptibilidad frente a la de temperatura mediante la ecuación III.5. En caso de las muestras SB-Co y NW-Co se han utilizado los datos experimentales de la inversa de la susceptibilidad en el rango de temperatura comprendido entre 2 y 700K (Figura IV. 13). Para el resto de muestras, los datos experimentales de la curva $1/\chi$ vs. T corresponden a los registrados de 2 a 300K (Figura IV. 12). En la Tabla IV. 4 se recogen los valores del momento

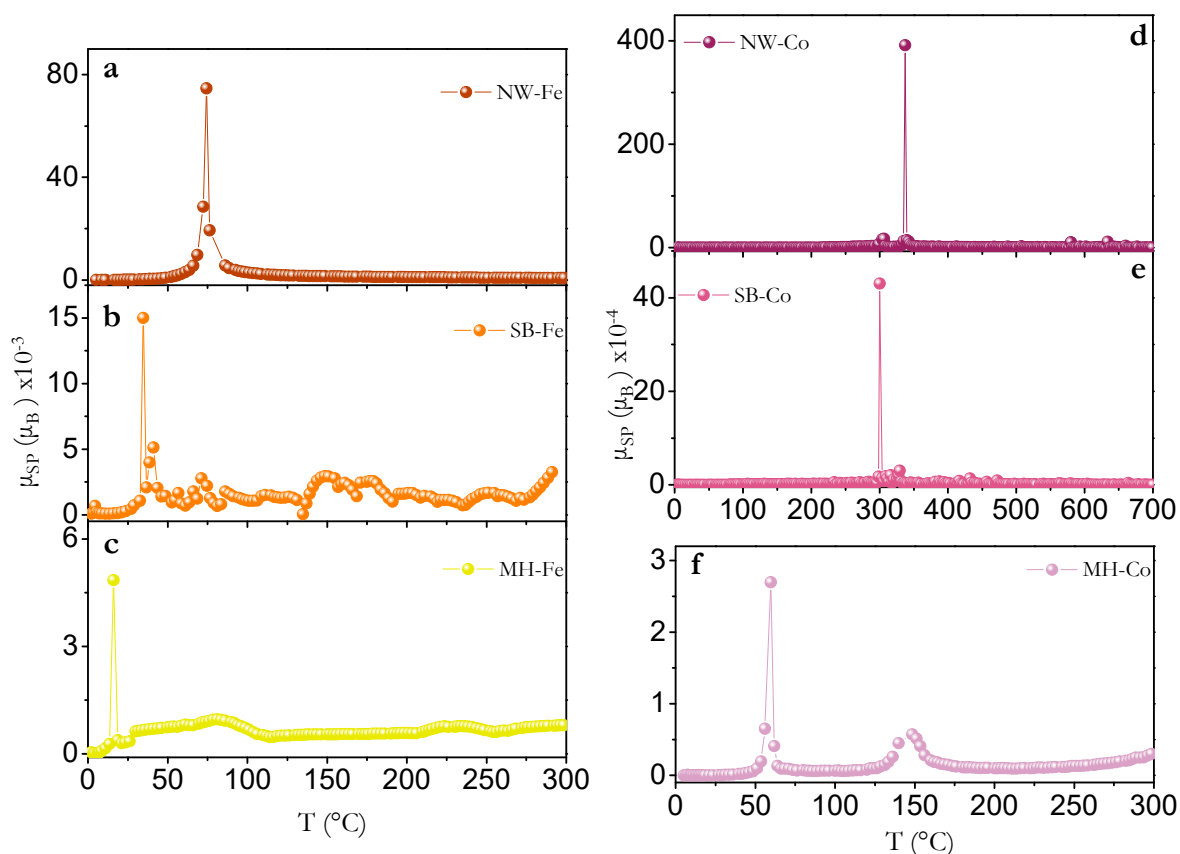


Figura IV. 16. Distribución del momento superparamagnético con la temperatura las muestras de nanopartículas encapsuladas en la matriz MH, matriz SB y libres de matriz de composición $FeFe_2O_4$ (a-c), $CoFe_2O_4$ (d-f).

superparamagnético máximo estimados a partir de las curvas μ_{SP} vs. T y como se puede observar, de manera general el valor $\mu_{SP, MAX}$ sigue el orden NW-M>SB-M>MH-M. El momento superparamagnético depende del tamaño de partícula y además se ve afectado por las interacciones entre partículas. El valor máximo de momento superparamagnético corresponde a un momento efectivo que resulta del acoplamiento de los momentos de todas las partículas que a una temperatura determinada están en el régimen superparamagnético. Por lo tanto, la distribución de μ_{SP} vs. T depende del número de partículas que están en el régimen superparamagnético contribuyendo al momento. En este sentido, el hecho de que las muestras de ferrita encapsuladas en la matriz MH presenten un valor de $\mu_{SP, MAX}$ menor que las muestras de nanopartículas encapsuladas en la matriz SB se debe, probablemente, al menor tamaño de las partículas. En el caso de las muestras de nanohilos, el que presenten altos valores de momento superparamagnético máximo se puede deber a la existencia de interacciones dipolares importantes entre partículas, ya que estas muestras presentan un tamaño de partículas semejante al de las muestras SB-M.

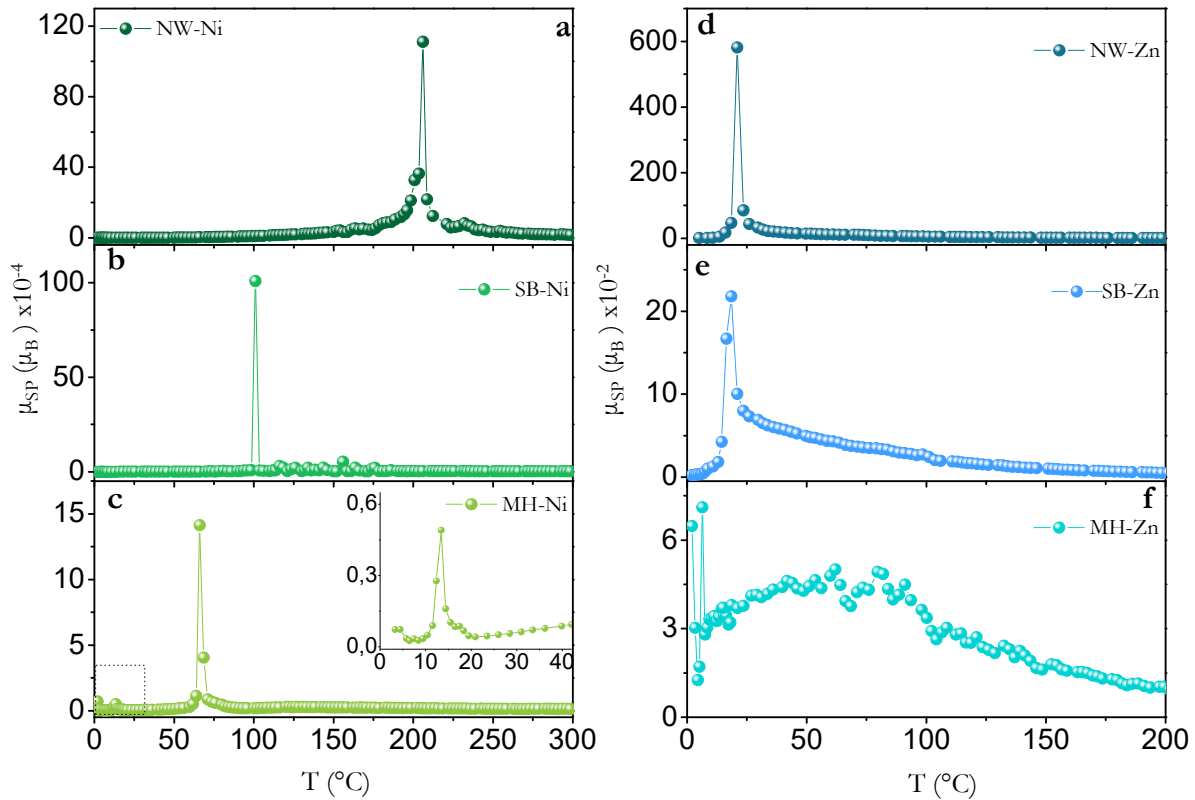


Figura IV. 17. Distribución del momento superparamagnético con la temperatura las muestras de nanopartículas encapsuladas en la matriz MH, matriz SB y libres de matriz de composición NiFe_2O_4 (a-c) y ZnFe_2O_4 (d-f).

Las curvas de magnetización frente al campo aplicado (M vs. H) registradas a 5 y 250 K se muestran en la Figura IV. 18a, c, e y g y IV. 18d, d f y h respectivamente. Las curvas M vs. H a 5 K muestran, en todos los casos, histéresis típica de un comportamiento ferrimagnético (*insets* Figura IV. 18a, c e y g), con los valores de campo coercitivo (H_C) que se muestran en la Tabla IV. 4. Como se puede observar, los valores de H_C son más bajos en las muestras de nanohilos, y en el caso de partículas encapsuladas en matrices, el campo coercitivo es menor cuando éstas se alojan en MH, excepto en el caso de MH-Ni.

Los valores de momento a la saturación ($M_{s,5K}$) y constante de anisotropía (K) a 5 K (Tabla IV. 4), se han obtenido a partir del ajuste de la curva M vs. H a la ley de aproximación a la saturación mediante la ecuación III.6 En la Tabla IV. 4 se recogen también los valores del campo de la anisotropía (H_K) calculados a partir de la ecuación III.8. A partir de los valores experimentales de T_B y de los valores de K y H_K , para un campo aplicado $H=500$ Oe, se ha calculado mediante la siguiente ecuación I.11 el volumen magnético efectivo (V_{calc}) y los valores se recogen en la Tabla IV.4.

Al igual que la susceptibilidad, los valores de magnetización a la saturación en la muestras de magnetita, ferrita de cobalto y ferrita de níquel, son más bajos que el valor de magnetización

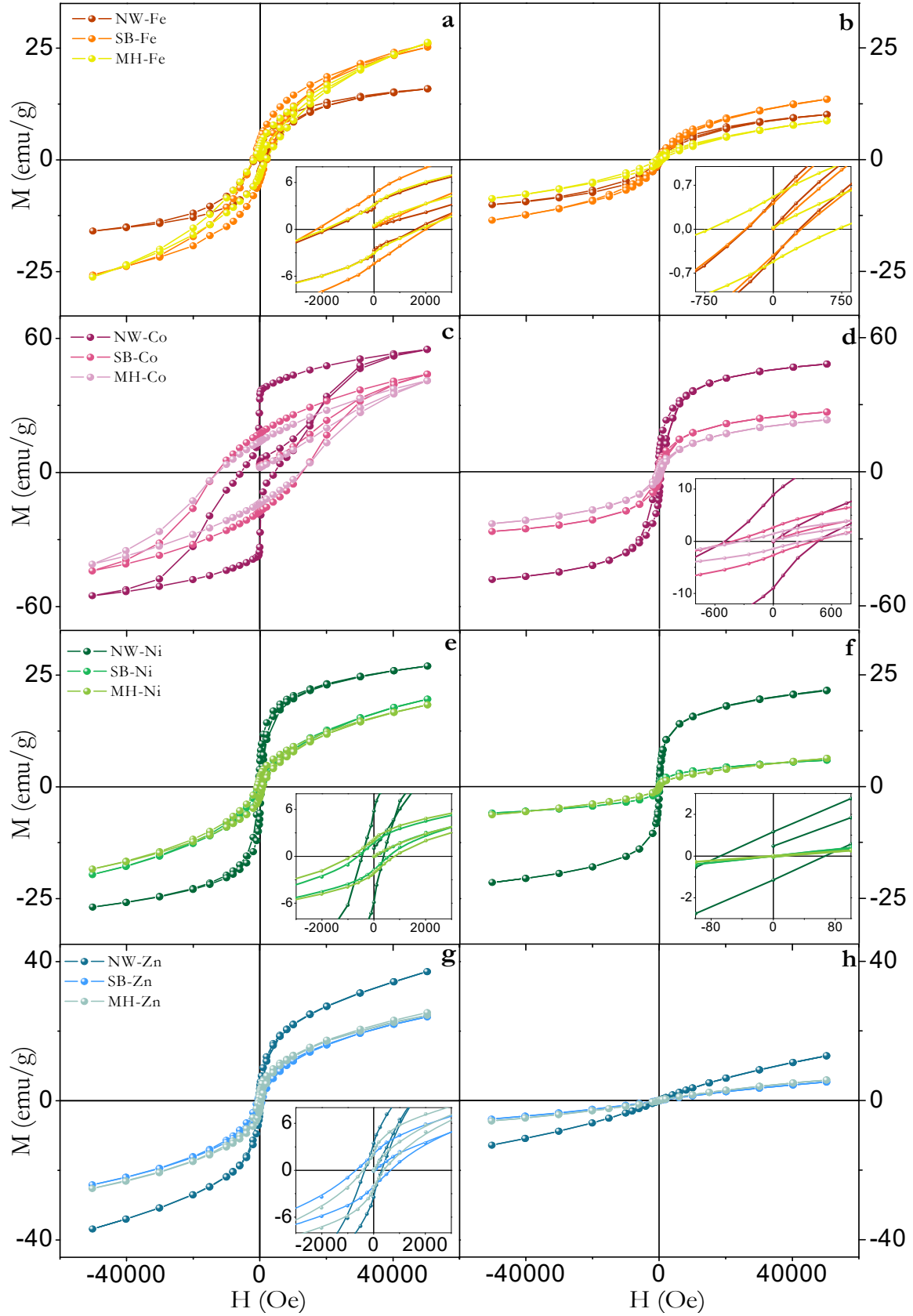


Figura IV. 18. Curvas de magnetización frente al campo aplicado medidas a 5 K y 250K (columna izquierda y derecha respectivamente) de las muestras de nanopartículas encapsuladas en la matriz MH, matriz SB y libres de matriz de composición FeFe_2O_4 (a y b), CoFe_2O_4 (c y d), NiFe_2O_4 (e y f) y ZnFe_2O_4 (g y h).

correspondiente a las ferritas de la misma composición *bulk* ($M_{0(Fe_3O_4)}=4.1 \mu_B$, $M_{0(CoFe_2O_4)}=3.7 \mu_B$, $M_{0(NiFe_2O_4)}=2.1 \mu_B$). Sin embargo, en las muestras de ferrita de zinc los valores demagnetización a la saturación son más altos que el correspondiente al *bulk* ($M_{0(ZnFe_2O_4)}=0.4 \mu_B$). El hecho de que las muestras presenten valores de magnetización distintos al *bulk* se debe a los efectos de tamaño en el número de portadores de momento acoplados que hacen variar la magnetización como se comentará posteriormente.

En general, se puede observar que, independientemente de la composición, las nanopartículas encapsuladas en las matrices porosas presentan valores de magnetización semejantes independientemente de la matriz. Los valores más altos de $M_{S,5K}$ corresponden a las muestras MH-Co y SB-Co y los más bajos a las muestras MH-Ni y SB-Ni. Por otra parte, las muestras de nanohilos, excepto la muestra NW-Fe, presentan una magnetización a la saturación más alta que las muestras de nanopartículas encapsuladas en las distintas matrices. Se puede observar, además, que en ningún caso se alcanza la saturación a los más altos campos aplicados. Atendiendo a los valores de constante de anisotropía se observa que, excepto en las muestras de ferrita de cobalto, las nanopartículas encapsuladas presentan valores de constante de anisotropía más alta que en el caso de los nanohilos, probablemente debido al efecto de la matriz que impediría también la saturación de las muestras [8], [16]–[18]. En el caso de la ferrita de cobalto, las tres muestras (MH-Co, SB-Co y NW-Co) presentan valores semejantes de constante de anisotropía, lo que revela que la matriz no ejerce un efecto importante en la anisotropía superficial y prevalece la anisotropía intrínseca del Co^{2+} . En cuanto a los valores del campo de la anisotropía, son mucho más altos en las muestras nanopartículas de ferritas encapsuladas en ambas matrices en comparación con las muestras de nanohilos, lo que puede estar también relacionado con el efecto de la matriz. Esto se puede justificar teniendo en cuenta el efecto de la matriz, que influiría en el espesor de la capa superficial no-magnética haciéndola más gruesa, de tal modo que el número total de portadores de momento se reduciría y el valor de M_S también. Si tenemos en cuenta que la anisotropía aumenta de modo general por el efecto de la matriz, el resultado es un material de ferrita más duro, tal y como indica la ecuación III.8.

Las curvas M vs. H a 250K (Figura IV. 17d, d f y h) también se han ajustado a la ley de aproximación a la saturación (ec. III.6), obteniéndose los valores de $M_{S,250K}$ que se recogen en la Tabla IV.7. Como se puede observar en los *inset* de la Figura IV.17, las muestras de magnetita, ferrita de cobalto y la muestra NW-Ni, presentan campo coercitivo con valores que se recogen en la Tabla IV.5. Además, se ha calculado el momento superparamagnético a 250K ($\mu_{SP,250K}$) mediante la ecuación III.5 a partir de los datos experimentales de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura en el rango de temperatura comprendido entre 240 y 300K. En la Tabla

IV.5 se recogen los valores de $\mu_{SP,250K}$ junto con los valores de campo a la saturación a 250K ($H_{S,250K}$) calculados a partir de la ecuación III.9.

En las muestras SB-Co y NW-Co no se puede realizar el cálculo de $\mu_{SP,250K}$ porque a esta temperatura la mayoría de las partículas no se encuentran en el régimen superparamagnético, como revela la forma sigmoidea (típica del comportamiento) que describen las curvas M vs. H en estas muestras (Figura IV. 17 d y f). Por otra parte, se puede observar que en el resto de muestras, excepto en las muestras de composición $ZnFe_2O_4$, las curvas M vs. H siguen manteniendo la forma de S, aunque este efecto es mucho menos acusado que en las muestras NW-Co y NW-Ni. La forma de la curva de magnetización, los bajos valores de momento superparamagnético y los altos campo a la saturación en estas muestras, indican que existe una importante contribución paramagnética, aunque sigue habiendo partículas en el régimen superparamagnético. En el caso las muestras de ferrita de zinc (Figura VI. 17h) la contribución paramagnética es muy elevada ya que los datos experimentales de M vs. H describen prácticamente una línea recta, lo que está de acuerdo con los altos valores de $H_{S,250K}$ y los bajos valores de $\mu_{SP,250K}$ en estas muestras. Esto indica que, en estas muestras, las partículas se encuentran prácticamente en el régimen paramagnético a esta temperatura.

Tabla. IV. 5. Parámetros magnéticos a 250K de las diferentes muestras.

MUESTRA	$M_{S,250K}$		$H_{C,250K}$	$\mu_{SP,250K}$	$H_{S,250K}$
	emu/g	μ_B	Oe	$\mu_B (x10^{-3})$	Oe
MH-Fe	8.72	0.36	290	2.26	1660
SB-Fe	13.52	0.56	305	1.93	1934
NW-Fe	10.12	0.42	708	6.37	587
MH-Co	23.26	0.98	305	1.79	2079
SB-Co	26.71	1.12	425	-	-
NW-Co	48.23	2.03	500	-	-
MH-Ni	6.34	0.27	-	3.7	1007
SB-Ni	5.91	0.25	-	7.68	485
NW-Ni	21.57	0.91	70	38.7	97
MH-Zn	5.88	0.25	-	0.17	22578
SB-Zn	5.31	0.23	-	0.13	29760
NW-Zn	12.81	0.55	-	0.14	27264

$M_{S,250K}$: Magnetización a la saturación, $\mu_{SP,250K}$: momento superparamagnético, $H_{S,250K}$: campo a la saturación a 250K.

IV.2.2. Factores que afectan a las propiedades magnéticas

IV.2.2.1. Efecto de la matriz y del tamaño de partícula en la magnetización

El hecho de que los valores de magnetización de las ferritas de composición MFe_2O_4 (con $M=Fe, Co, Ni$ y Zn) encapsuladas en las matrices MH y SB y libres de matriz (NW) sean diferentes a los correspondientes a los materiales en *bulk* de la misma composición, se debe a los efectos de tamaño de las nanopartículas, al igual que ocurre en las muestras de la nanopartículas estabilizadas con moléculas orgánicas (ver sección II.2). Se ha observado que, de manera general, los valores de magnetización en las muestras de magnetita, ferrita de cobalto y ferrita de níquel son menores que en el *bulk* independientemente de si las partículas están encapsuladas en matrices porosas o formando nanohilos. En estas muestras, con una distribución catiónica correspondiente a una espinela inversa, la disminución del tamaño de partícula provoca una disminución del grado de inversión, y por tanto un aumento de magnetización. Sin embargo, los valores de magnetización indican una distribución catiónica prácticamente inversa ($x \sim 1$). Por lo tanto, estas diferencias de magnetización con respecto al *bulk* se deben, probablemente, a la disminución del número de portadores de momento acoplados debido a la disminución del tamaño de partícula. En la ferrita de zinc, al disminuir el tamaño también disminuye el número de portadores de momento acoplados que harían disminuir la magnetización. Pero al mismo tiempo, al disminuir el tamaño de partícula aumenta el grado de inversión dando lugar a una magnetización distinta de cero. Por lo tanto, en las muestras de $ZnFe_2O_4$, los valores de magnetización más altos en comparación con el *bulk*, se deben probablemente al grado de inversión.

Con objeto de hacer una comparación entre los diferentes sistemas, se han representado en la Figura IV. 18 las curvas M vs. H a 5 y 250K de las muestras con diferente composición en cada uno de los sistemas, es decir, en la matriz MH (Figura IV. 18a y b), en la matriz SB (Figura IV. 18 c y d) y libres de matriz (Figura IV. 18 e y f). Teniendo en cuenta la diferencia de tamaño que presentan la nanopartículas en cada una de las matrices (2.5 nm y 5-8 nm en las matrices MH y SB, respectivamente), los valores ligeramente más bajos de magnetización que presentan las muestras de magnetita, ferrita de cobalto y ferrita de níquel en la matriz MH con respecto a las partículas en la matriz SB, se puede deber a un menor número de portadores de momento acoplados debido al menor tamaño de las partículas. En general, los valores de magnetización son más bajos para las partículas en MH y SB que en las muestras NW-M. Este hecho se puede deber a que la tensión que ejerce la matriz aumenta la capa superficial desordenada, lo que daría lugar a un menor número de momentos acoplados. Esto está de acuerdo con los altos valores de constante de anisotropía en estas muestras, que se ve incrementada por la componente

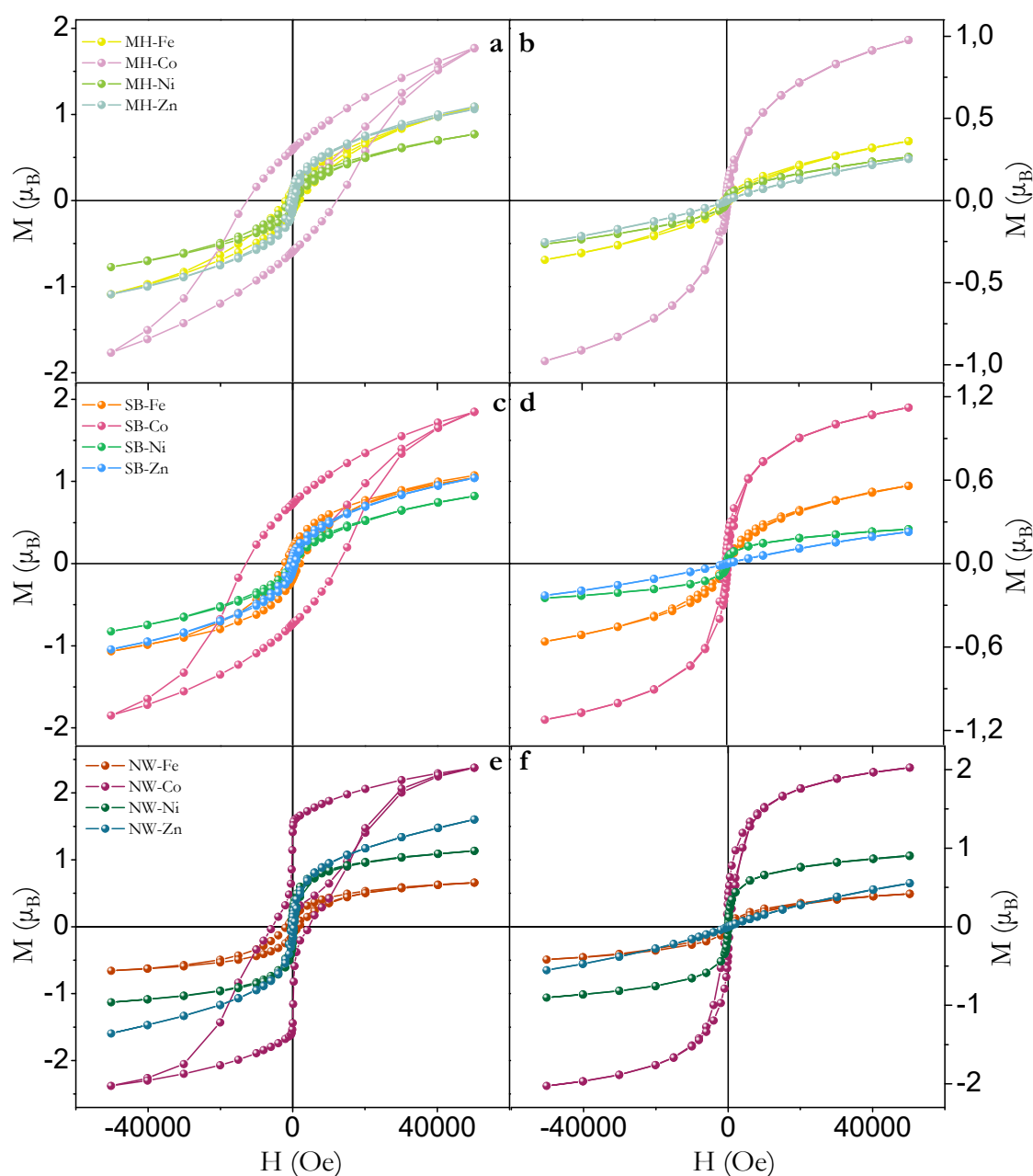


Figura IV. 19. Curvas de magnetización frente al campo medidas a 5 K (a,c,e) y a 250K (b,d,f) correspondientes a nanopartículas encapsuladas en la matriz MH (a y b), matriz SB (c y d) y libres de matriz (e y f).

superficial. En el caso de las muestras de ferrita de zinc, los bajos valores de magnetización también se pueden deber a la misma razón que en las otras tres composiciones. En el caso de las muestras de nanopartículas encapsuladas, el hecho de que la muestra MH-Zn presente una magnetización mayor que las muestra SB-Zn se puede deber, probablemente, a que las partículas más pequeñas (MH-Zn) presentan un grado de inversión más elevado que las más grandes (SB-Zn), lo que daría lugar a un aumento de magnetización en esa muestra.

Por otra parte, el que la muestra NW-Fe presente un valor de magnetización más bajo que en las nanopartículas encapsuladas, puede estar relacionado con una oxidación parcial de la superficie de las nanopartículas que forman los nanohilos, producida durante la obtención de los nanohilos de ferrita (ver sección II). El óxido producido $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, isoestructural con la magnetita, no se habría podido detectar por difracción de rayos X [19]. En el caso de las muestras NW-Co, NW-Ni y NW-Zn, los valores de magnetización más altos en comparación con las muestras SB-M, pueden ser debidos a la ausencia de un efecto de matriz, de acuerdo con los menores valores de K debido a una menor anisotropía superficial.

Al comparar las curvas M vs. H a 5K (Figura IV.19a, c, e) se observa que en ningún caso se alcanza la saturación, aunque en las muestras NW-Co y NW-Ni (Figura IV.18e) este efecto no es tan acusado. Como se ha comentado en el capítulo anterior, si no se llega a alcanzar la saturación, se puede deber a una contribución de la capa superficial de espines cantedos. Los altos valores de constante de anisotropía que presentan las muestras MH-M y SB-M, indican una más alta anisotropía superficial, que puede ser debida a una capa de espines cantedos más gruesa por el efecto de la matriz. En este sentido, se ha observado que la capa superficial desordenada se duplica en muestras de ferrita de níquel embebidas en sílice amorfa [20].

La temperatura de bloqueo, como se ha comentado previamente, depende de la anisotropía del sistema (reflejada en el valor de K) y del volumen magnético efectivo, determinado por el tamaño de las partículas y las interacciones entre partículas (ecuación I.11). El hecho de que los valores de temperatura de bloqueo sean menores en las partículas encapsuladas en la matriz MH que en las encapsuladas en la matriz SB, puede relacionarse con el menor tamaño de las partículas. En el caso de los nanohilos (NW-M), los valores de K son menores que los correspondientes a las muestras SB-M, por lo que los altos valores de T_B pueden ser debidos a interacciones dipolares más intensas en estas muestras, que aumentarían el volumen efectivo. Los altos valores de temperatura de bloqueo que presentan de manera general las muestras de composición CoFe_2O_4 , al igual que ocurre en las muestras de ferrita de cobalto estabilizadas con moléculas orgánicas, se deben probablemente a la anisotropía intrínseca del Co^{2+} .

En las Figuras IV. 19 y IV. 20 se han representado, a modo comparativo, las curvas de susceptibilidad ZFC y FC, las curvas de distribución del momento superparamagnético (μ_{SP} vs. T) y las curvas de distribución de barreras de energía ($-\partial(\chi_{\text{FC}}-\chi_{\text{ZFC}})/\partial T$) frente a la temperatura para todas las muestras. En la Figura IV. 19 (a-h) se han comparado las muestras de nanopartículas encapsuladas en la matriz MH y SB, y en la Figura IV. 20 (a-h) se han comparado las muestras de nanopartículas encapsuladas en la matriz SB y libres de matriz

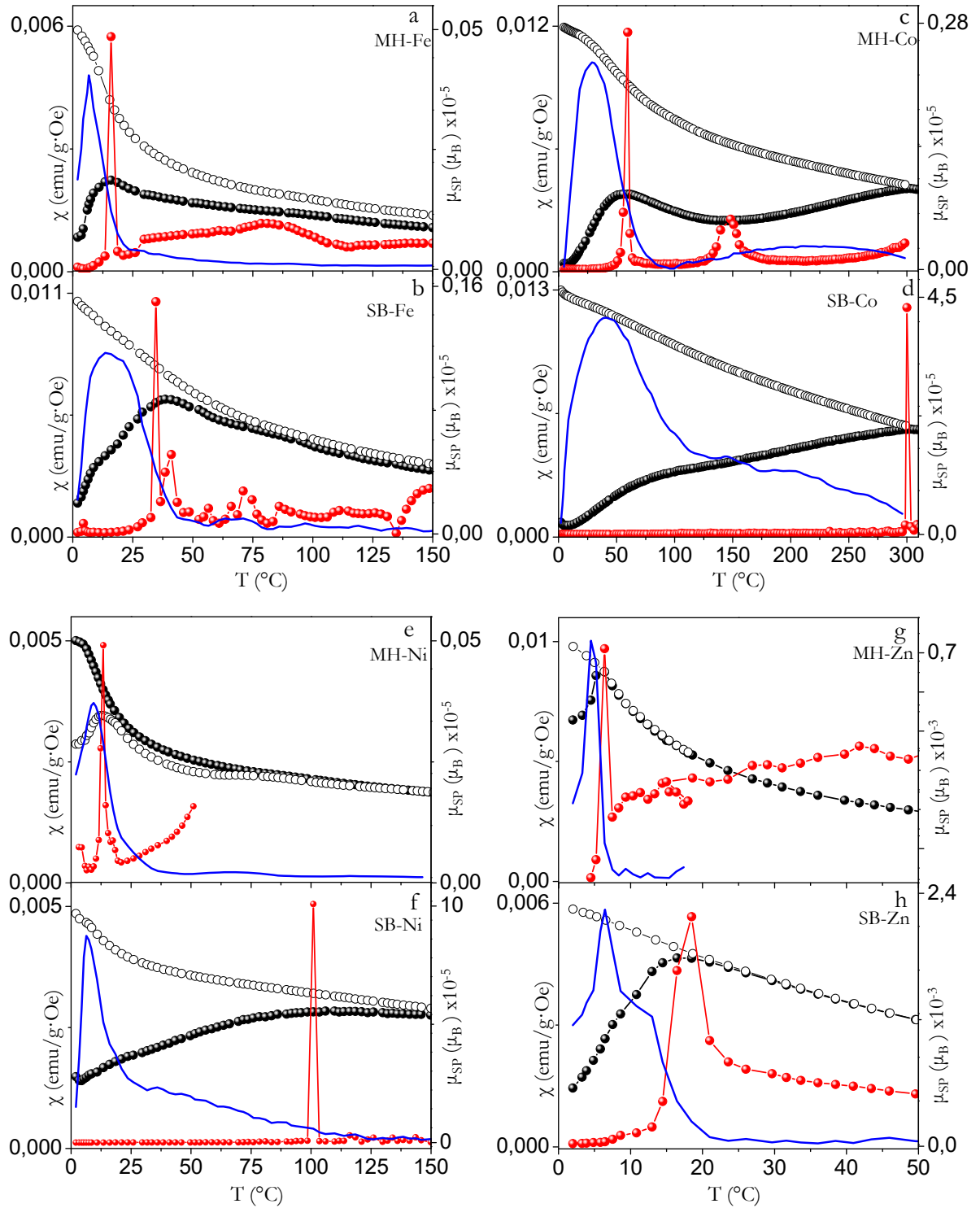


Figura IV. 20. Comparación de las curvas de susceptibilidad ZFC y FC (negro), distribución de μ_{SP} (rojo) y distribución de barreras de energía (azul) frente a la temperatura para distintas muestras nanopartículas encapsuladas las matrices porosas.

(NW-M). Al comparar las muestras MH-M y SB-M se puede observar que, de manera general, en las partículas encapsuladas en MH, las curvas de susceptibilidad ZFC, y las distribuciones de barreras de energía y las de momento superparamagnético son mucho más estrechas que las correspondientes a las muestras SB-M. Esto está de acuerdo con el pequeño tamaño de partícula en las muestras MH-M y con los bajos valores de volumen efectivo calculados (ver Tabla IV.4) que indican que las interacciones dipolares entre partículas son muy poco intensas. Es decir, las curvas más anchas en el caso de las muestras SB-M, reflejan distribuciones anchas de temperaturas de bloqueo como consecuencia de distribuciones anchas de volumen magnético efectivo, ya que la dispersión en el tamaño no es grande como se observa por TEM.

Por otra parte, en las muestras MH-M, excepto en las muestras MH-Zn, se observa una anomalía poco intensa en la curvas ZFC a temperaturas superiores a la de bloqueo (Figura IV. 12 y IV.20. a, c y e), que puede corresponder a partículas de tamaño mayor a las que se encuentran en el interior de los canales de la matriz. Estas partículas, pueden encontrarse situadas en los defectos microestructurales de la matriz porosa, y pueden ser las responsables de la pequeña señal magnética observada.

En las curvas ZFC/FC, se puede observar un comportamiento irreversible en todos los casos, excepto en las muestras de ferrita de zinc. La temperatura de irreversibilidad (T_{irr}) por encima de la cual las curvas ZFC/FC convergen, se ha atribuido en la bibliografía a la temperatura de bloqueo de las partículas de mayor tamaño y la diferencia entre T_{max} y T_{irr} es una representación de la distribución de temperaturas de bloqueo, que corresponde a la distribución de tamaños de las partículas si estas no interaccionan [11], [21]. Sin embargo, la distribución de tamaños en todas las muestras es bastante estrecha por lo que, tanto las diferencias que se observan entre la temperatura del máximo y la temperatura de irreversibilidad como los máximos anchos en algunas muestras, se pueden entender si las partículas alineadas en el interior de los canales interaccionan. Las partículas están tan próximas que en ocasiones tienen apariencia de hilos (Figura IV. 6). Por la proximidad de las partículas deben existir interacciones dipolares entre ellas con los momentos alineados, de forma que una serie de partículas se pueden comportar como una única partícula de mayor tamaño. Por tanto, la diferencia entre la temperatura del máximo y la temperatura de irreversibilidad es una representación de la longitud de las asociaciones entre partículas. La intensidad de estas interacciones aumenta al aumentar el tamaño de las partículas y depende también de la naturaleza del catión divalente. Como la longitud de estas hileras de partículas puede variar en un rango muy amplio, la distribución de temperaturas de bloqueo puede ser también muy ancha y por tanto el comportamiento magnético irreversible puede ocurrir en un rango amplio de temperaturas. En el caso de la ferrita

de Zn encapsulada tanto en la matriz MH como en la SB, los máximos en las curvas ZFC son estrechos y más para la muestra MH-Zn, y además no se observa diferencia entre T_{\max} y T_{irr} . En estas muestras, posiblemente las interacciones dipolares sean muy débiles debido al menor momento magnético, ya que este se debe únicamente al grado de inversión. Atendiendo a los valores de volumen magnético efectivo (V_{calc} , Tabla IV. 4), se puede deducir que las interacciones dipolares entre partículas son más intensas en las muestras SB-Fe, SB-Co y SB-Ni, lo que está de acuerdo con la anchura observada de las curvas ZFC en estas muestras.

En cuanto a las curvas $-\partial(\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}})/\partial T$ y μ_{SP} vs. T se puede observar que solo en las muestras de ferrita de zinc, el mínimo en la distribución de barreras de energía coincide en temperatura con el valor máximo de momento superparamagnético. Esto indica que, para el resto de muestras, a la temperatura correspondiente a $\mu_{\text{SP,MAX}}$ no se han superado aún todas las barreras de energía de anisotropía, y por tanto, al aumentar la temperatura, habrá más partículas incorporándose al régimen superparamagnético. Como se ha comentado previamente, el momento superparamagnético es directamente proporcional al tamaño de partícula, lo que justificaría los valores más altos de $\mu_{\text{SP,MAX}}$ en las partículas encapsuladas en la matriz SB con respecto a las alojadas en MH. No se puede descartar tampoco el efecto de las interacciones dipolares, probablemente más favorecidas en el caso de las partículas alojadas en SB, que harían que el volumen magnético efectivo fuese mayor en este caso.

A temperaturas inferiores a la de bloqueo, se puede observar, en todas las muestras de partículas encapsuladas en ambas matrices, que la curva FC presenta valores crecientes de susceptibilidad al bajar la temperatura. Esto indicaría que en estas muestras no existen interacciones entre partículas. Sin embargo, deben existir interacciones dipolares más o menos intensas que dan lugar a las características de las curvas previamente descritas, pero teniendo en cuenta la geometría y tamaño de los canales de la matriz porosa, las partículas no se pueden asociar formando *clusters* de partículas como consecuencia de las interacciones dipolares. Por tanto, como las nanopartículas están alineadas en los canales, aunque existen interacciones dipolares, los momentos están también alineados y por tanto las interacciones no impiden que las partículas puedan ser magnetizadas a baja temperatura. Todo esto quiere decir que, la matriz porosa de sílice impide en gran medida las interacciones dipolares entre partículas vecinas en la dirección del eje transversal,

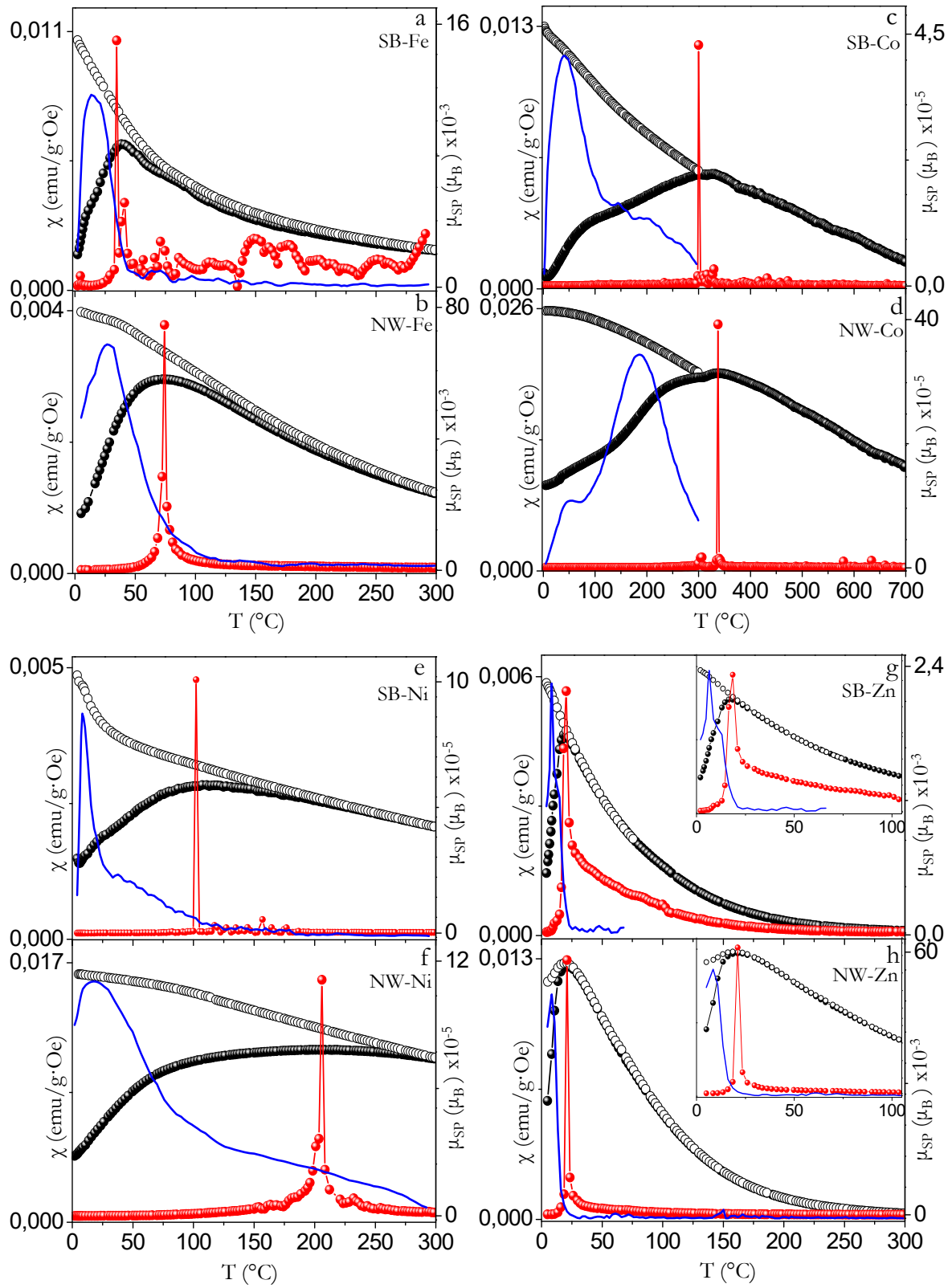


Figura IV. 21. Comparación de las curvas de susceptibilidad ZFC y FC (negro), distribución de μ_{SP} (rojo) y distribución de barreras de energía (azul) frente a la temperatura para las distintas muestras de nanopartículas encapsuladas en la matriz SB y libres de matriz.

pero no puede impedir las en el eje longitudinal, es decir, las interacciones dipolares que ocurren entre las partículas alineadas en el canal de la matriz.

En la comparación de las curvas ZFC/FC, $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ y μ_{SP} vs. T mostradas en la Figura IV. 20 correspondientes a las muestras SB-M y NW-M se puede observar que, de manera general, todas las curvas son más anchas en las muestras de nanohilos. Esto se puede deber principalmente a que en estas muestras las interacciones dipolares entre partículas son más intensas, ya que la matriz puede impedir las en gran medida. Este efecto está de acuerdo con los más altos valores de temperatura de bloqueo y volumen magnético efectivo que presentan las muestras NW-M, en comparación con las muestras SB-M. Además, se puede observar que en las muestras NW-Co y NW-Ni, tanto la anchura de la curva ZFC como la anchura de las distribuciones de barreras de energía están de acuerdo con los altos valores de T_B y V_{calc} . Además, en estas muestras los valores de $\mu_{SP,MAX}$ también son mucho más altos que en el caso de las ferritas de las otras dos composiciones ($FeFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$). Todo esto parece indicar que las interacciones dipolares en estas muestras son mucho más importantes que en las muestras NW-Zn y NW-Fe. En el caso de la muestra de nanohilos de magnetita, las interacciones dipolares pueden estar limitadas en parte por la capa superficial como consecuencia de la oxidación, lo que está de acuerdo con el bajo valor de magnetización en esta muestra. En las muestras NW-M, se puede observar que la curva de susceptibilidad FC (Figura IV.12 y IV.20) se mantiene prácticamente constante (NW-Fe, NW-Co y NW-Ni) o decrece (NW-Zn) al bajar la temperatura por debajo de la de bloqueo, lo que indica que las interacciones entre partículas son mucho más importantes que en las muestras SB-M.

En cuanto a la transición del régimen de bloqueo al régimen superparamagnético, reflejada en la curva μ_{SP} vs. T , se deduce que en las muestras SB-Zn y NW-Zn (Figura IV.20g y h), a la temperatura del máximo se han superado todas las barreras de anisotropía, porque el mínimo de la curva $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ coincide con $\mu_{SP,MAX}$. Este hecho indica que a esa temperatura, la mayoría de las partículas se encuentran en el régimen superparamagnético. En el resto de muestras, a la temperatura del máximo de momento superparamagnético no se ha superado todas las barreras de energía, lo que indica que las partículas se siguen incorporando al régimen superparamagnético a $T > T_B$. En las muestras de nanohilos de ferrita de níquel y ferrita de cobalto, es probable que las interacciones entre partículas más importantes sean las responsables de que la transición entre ambos regímenes se produzca en rango de temperatura más amplio. Por otra parte, en las muestras SB-Co y NW-Co (Figura IV.20c y d) se puede observar una diferencia entre la curva de distribución de barreras de energía de ambas muestras. En la muestra SB-Co el máximo de la curva $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ no coincide con el máximo la muestra NW-Co,

sino que coincide con la pequeña anomalía que se observa en torno a 50 K en esta muestra. Por el contrario, a la temperatura del máximo en la curva $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ de la muestra NW-Co, en la muestra SB-Co la curva derivada se ensancha. Esto parece reflejar que, en la muestra SB-Co la distribución de barreras de energía está dominada por la distribución en el tamaño de las partículas, que se ensancha por las interacciones dipolares. Sin embargo, en las muestras NW-Co, el pequeño máximo refleja las barreras de energía correspondientes a las partículas que no interactúan y la distribución de barreras de energía se debe, sobre todo, a las partículas que interactúan y que se han soldado, lo que les confiere gran anisotropía de forma.

IV.2.2.2. Transición del régimen superparamagnético al régimen paramagnético

La transición del régimen superparamagnético al régimen paramagnético, se refleja en un cambio de pendiente en la curva de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura (ver Figuras IV.12 y IV.13 b, d, f y h). Esta transición ocurre de manera gradual y la temperatura de inicio de pérdida de orden interno es diferente de unas muestras a otras. A partir de la inversa de la susceptibilidad se puede evaluar el comportamiento magnético del material, ya que el momento magnético efectivo es independiente de la temperatura en la zona paramagnética. Se ha calculado el valor de momento magnético efectivo (μ_{eff}) en todas las muestras, por ajuste de las curvas $1/\chi$ vs. T a la Ley de Curie (ecuación I.19) en el rango de temperatura comprendido entre 270-300K. En el caso de las muestras MH-Co, SB-Co, NW-Co y NW-Ni, se ha calculado el momento magnético efectivo en el rango de temperatura comprendido entre 680 y 700K. En todos los casos, excepto en las muestras de ferrita de zinc, se han obtenido valores de μ_{eff} entre 20 y 70 μ_B , que indican que a esa temperatura muchas partículas siguen en el régimen superparamagnético. Esto está de acuerdo con el comportamiento magnético que describen las muestras en las curvas de magnetización frente al campo a 250K.

En el caso de las muestras de ferrita de zinc, en la curva de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura se puede observar de forma bastante clara la transición del régimen superparamagnético al paramagnético, ya que se observa un cambio de pendiente a una temperatura de alrededor de 150 K (temperatura de orden). Esto implica que, a partir de esta temperatura, la energía térmica comienza a destruir el ordenamiento magnético interno de las partículas. De acuerdo con esto, se ha obtenido valores de momento magnético efectivo de 8 μ_B para las muestras MH-Zn y SB-Zn, y de 13 μ_B para la muestra NW-Zn, que son consistentes con el valor teórico de 8.33 μ_B correspondientes a dos cationes Fe^{3+} (d^5) considerando sólo la contribución spin. Esto está de acuerdo con la alta contribución paramagnética que se puede observar en las curvas M vs. H a 250 K en estas muestras.

IV.2.2.3. Efecto de la matriz en la dureza magnética

Como se ha comentado, parece que la matriz ejerce un importante efecto en las propiedades magnéticas de las nanopartículas encapsuladas, ya que disminuye la respuesta magnética del material, probablemente porque impide en parte las interacciones entre las partículas. De manera general, los valores de campo coercitivo en las muestras MH-M y SB-M son mucho más altos que los correspondientes a las partículas libres de matriz (ver Tabla IV.4). Esto, junto con los altos valores de campos de la anisotropía que presentan las muestras de ferrita encapsuladas en la matriz MH y en la matriz SB, indica un endurecimiento magnético de las nanopartículas, que debe estar relacionado con un aumento de anisotropía superficial y con una disminución de las interacciones dipolares como consecuencia del confinamiento de las partículas en los canales de la matriz. De acuerdo con esto, las nanopartículas encapsuladas en ambas matrices presentan valores de constante de anisotropía mucho más altos que las muestras de nanohilos. En trabajos previos [22], [23] se ha observado que partículas de ferrita de zinc, cobalto y níquel embebidas en sílice amorfa presentan valores de campo coercitivo muy altos, lo que se ha atribuido al estrés causado por la tensión mecánica que ejerce la matriz. Estos valores observados previamente, son comparables a los valores de H_C que presentan las partículas encapsuladas en ambos tipos de matriz. Teniendo en cuenta el menor tamaño de los canales, probablemente la tensión de la pared sobre las nanopartículas es más importante en el caso de la matriz MH. La diferencia de campo coercitivo entre las partículas encapsuladas en los dos tipos de matriz refleja el resultado de dos efectos contrarios, el tamaño de las partículas y la tensión mecánica que ejerce la matriz.

Por otra parte, para evaluar la dureza magnética del material hay que considerar, además de la anisotropía del sistema, la magnetización total. Los valores de H_K en estas muestras son mucho más altos que los valores de campo de la anisotropía obtenido para partículas de la misma composición, pero embebidas en sílice amorfa, lo que indica que, tanto la matriz MH como la matriz SB, ejercen una tensión importante en las partículas haciendo que se comporten como un material magnético muy duro. Esta mayor dureza puede estar relacionada, además de con la propia tensión que ejerce la matriz, con el hecho de que las partículas se encuentren formando hileras dentro de matriz porosa. Esta disposición espacial de las partículas, fuerza a los momentos a estar alineados en una dirección. Esta componente de anisotropía se ve reflejada en los altos valores de K en estas muestras.

IV.3. Resumen y Conclusiones

El método de síntesis empleado ha permitido obtener nanopartículas de ferrita espinela de composición MFe_2O_4 (M: Fe, Co, Ni y Zn) encapsuladas en matrices de sílice tipo MCM-41 (matriz MH) y SBA-15 (matriz SB). Mediante la eliminación de la matriz SB han obtenido nanohilos de ferrita de composición MFe_2O_4 (M: Fe, Co, Ni y Zn), de forma que la estructura de sílice mesoporosa actúa como molde.

La caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión y adsorción de N_2 indican que las nanopartículas se encuentran alojadas en el interior de los canales de la matriz, ocupando prácticamente toda la anchura del canal.

De la caracterización morfológica de los nanohilos, se deduce que el espesor del nanohilo coincide con la dimensión de las partículas en la dirección del eje transversal del canal de la estructura mesoporosa. La estructura espinela se sigue manteniendo en las muestras de nanohilos como se deduce de los resultados de DRX y TEM.

Excepto en las muestras de ferrita de zinc, las diferencias que se observan en las curvas de susceptibilidad ZFC/FC, distribución de barreras de energía ($-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$) y distribución de momento superparamagnético (μ_{SP} vs. T) al comparar las muestras MH-M y SB-M, se deben fundamentalmente a la diferencia de tamaño de las nanopartículas que se encuentran alojadas en el interior de los canales de ambas matrices. En las muestras SB-M, parece que existen interacciones dipolares entre partículas en la dirección longitudinal del canal. En las imágenes de TEM, se observan hileras de partículas de distinta longitud. Por lo tanto, la irreversibilidad y la anchura de las curvas ZFC/FC, $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ y μ_{SP} vs. T en las muestras SB-Fe, SB-Co y SB-Ni, se pueden deber a las interacciones dipolares en estas hileras.

La presencia de interacciones dipolares entre partículas son más importantes en las muestras de nanohilos NW-Fe, NW-Co y NW-Ni, como se pone de manifiesto por los más altos valores de temperatura de bloqueo. Esto se ve reflejado también, en las curvas distribución de barreras de energía, distribución de momento superparamagnético y curva de susceptibilidad ZFC que son más anchas en comparación con las muestras SB-M. En el caso de la muestra NW-Zn, en la que las interacciones dipolares no parecen ser importantes, la disminución de la susceptibilidad a temperaturas inferiores a la T_B parece indicar la presencia de interacciones superficiales en esta muestra.

Los valores de magnetización son semejantes en las muestras SB-M y MH-M y menores que en las muestras NW-M, lo que se puede deber a que la tensión que ejerce la matriz aumenta la anisotropía superficial. Esto está de acuerdo con el hecho de que no saturan las curvas M vs. H a los más altos campos aplicados en las muestras SB-M y MH-M.

En todos los casos, excepto en las muestras de ferrita de zinc, los valores de momento magnético efectivo a 300K indican que la transición entre los regímenes superparamagnético y paramagnético no se ha completado, por lo que muchas partículas se encuentran aún en el estado superparamagnético a esa temperatura. En el caso de las muestras de ferrita de zinc, a 300K la mayor parte de las partículas son paramagnéticas como indican los valores de momento magnético efectivo.

Tanto los altos valores de constante de anisotropía como de campo de la anisotropía de las partículas encapsuladas, en comparación con las muestras de nanohilos, indican una alta anisotropía superficial por efecto de la matriz, lo que da lugar a que el material sea magnéticamente más duro.

IV.4.Bibliografía

- [1]Y. Wan and Zhao, “On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates,” *Chem. Rev.*, 107, 7, 2821–2860, 2007
- [2]Zhao et al., “Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores,” *Science*, 279, 5350, 548–52, 1998
- [3]M. Grün, et, al “Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology,” *Microporous Mesoporous Mater.*, 27, 2–3, 207–216, 1999
- [4]J. Morère, *et.al.*,, “Deposition of Pd into mesoporous silica SBA-15 using supercritical carbon dioxide.” *The Journal of Supercritical Fluids*, 56, 2, 213–222, 2011
- [5]V. Blanco-Gutiérrez *et.al*, “ZnFe₂O₄ nanoparticles: Different magnetic behavior when they are hosted in porous structures,” *Chem. Mater.*, 22, 22, 6130–6137, 2010
- [6]J. Chen, “ZnO Clusters Encapsulated inside Micropores of Zeolites Studied by UV Raman and Laser-Induced Luminescence Spectroscopies,” *Phys. Chem. B*, 108, 34, 12669–12676, 2004
- [7]A. L. Patterson, “The scherrer formula for X-ray particle size determination,” *Physical Review*, 56, 10. 978–982, 1939
- [8]V. Blanco-Gutierrez et al., “Superparamagnetism and interparticle interactions in ZnFe₂O₄ nanocrystals,” *J. Mater. Chem.*, 22, 7, 2992, 2012
- [9]W. Sucksmith and J. E. Thompson, “The Magnetic Anisotropy of Cobalt,” *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, 225, 1162, 1954
- [10]D. M. Paige, B. Szpunar, and B. K. Tanner, “The magnetocrystalline anisotropy of cobalt,” *J. Magn. Magn. Mater.*, 44, 3, 239–248, 1984
- [11]B. Pacakova, *et.al*, “ Spinel Ferrite Nanoparticles : Correlation Spinel Correlation of of Structure Structure and Mgnetism” doi: 10.5772/66074
- [12]D. Peddis, *et.al*, “Interparticle interactions and magnetic anisotropy in cobalt ferrite nanoparticles: Influence of molecular coating,” *Chem. Mater.*, 24, 6, 1062–1071, 2012
- [13]C. Cannas et al., “Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique,” *J. Chem. Phys.*, 125, 16, 2006
- [14]C. Cannas et al., “CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: Magnetic and Spectroscopic Study,” *Chem. Mater.* 22, 11, 3353–3361, 2010
- [15]M. Knobel, *et.al*, “Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8, 6, 2836–57, 2008
- [16]C. R. Vestal and Z. J. Zhang, “Effects of Surface Coordination Chemistry on the Magnetic Properties of MnFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 32, 9828–9833, 2003
- [17]E. Del Barco et al., “Free rotation of magnetic nanoparticles in a solid matrix,” *Chem. Mater.*, 13, 5, 1487–1490, 2001
- [18]D. Fiorani, “Magnetic properties of maghemite nanoparticle systems: surface anisotropy and interparticle interaction effects,” *Phys. B Condens. Matter*, 320, 1–4, 122–126, 2002
- [19]J. Smit and H. P. J. Wijn, “Ferrites” *Philips Technical Library*, 1959
- [20]V. Blanco-Gutierrez *et.al*, “Superparamagnetic Behavior of MFe₂O₄ Nanoparticles and MFe₂O₄/SiO₂ Composites (M: Co, Ni)” *J. Phys. Chem. C*, 117, 40, 20927–20935, 2013
- [21]C. Cannas et al., “Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique,” *J. Chem. Phys.*, 125, 16, 2006

- [22]V. Blanco-Gutierrez et al., “Magnetic Behavior of ZnFe_2O_4 Nanoparticles : Effects of a Solid Matrix and the Particle Size,” *J. Phys. Chem. C*, 114, 1789–1795 2010
- [23]V. Blanco-Gutierrez, et al. “Superparamagnetic behavior of MFe_2O_4 nanoparticles and $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composites (M: Co, Ni)” *J. Phys. Chem. C*, 117, 40, 20927–20935, 20

V. Conclusiones

En este trabajo se han preparado nanopartículas de ferrita espinela de composición MFe_2O_4 (M: Fe, Co, Ni y Zn) estabilizadas con moléculas de ácido oleico y encapsuladas en matrices mesoporosas de sílice tipo MCM-41 y SBA-15. Por eliminación de la matriz SBA-15 se han obtenido nanohilos de MFe_2O_4 de cada una de las composiciones. La caracterización estructural y morfológica se ha realizado mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. En algunas muestras de partículas estabilizadas, se ha utilizado la espectroscopía Raman para estimar la distribución catiónica. Mediante análisis termogravimétrico y espectroscopía de infrarrojo, se ha estudiado la interacción entre los grupos carboxilato del ácido oleico y los cationes superficiales de las nanopartículas. A partir de las medidas de susceptibilidad y magnetización se ha estudiado el efecto del tamaño de partícula, grado de inversión e interacciones entre partículas en los parámetros magnéticos. Se ha estudiado también el efecto de la envolvente orgánica o de la matriz inorgánica en las interacciones entre partículas y en la dureza magnética.

A partir de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El método de síntesis de descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de ebullición, ha permitido obtener partículas de ferrita espinela con tamaños de partícula comprendidos entre 2 y 16 nm, con distribuciones de tamaño estrechas y buen grado de cristalinidad. Las distribuciones de tamaño de partícula son algo más anchas cuando aumenta el tamaño de partícula.
- La naturaleza del precursor y del disolvente, así como la temperatura y tiempo reacción, afectan al tamaño de las partículas. Cuando se utilizan cloruros del metal divalente se han obtenido partículas de mayor tamaño que cuando se utilizan los correspondientes acetilacetatos como precursores. La temperatura de ebullición más alta del disolvente dibencil éter favorece la obtención de partículas más grandes, mientras que, tiempos largos en la etapa a reflujo dan lugar a partículas de mayor tamaño. La separación entre las etapas de nucleación y crecimiento, ha dado lugar a la obtención de nanopartículas monodispersas.
- Las partículas de ferrita estabilizadas están rodeadas de una monocapa de oleico, entre 3 y 5 moléculas/nm², y las distancias partícula-partícula (~2nm) son próximas a longitud de la cadena hidrocarbonada del ácido. En los casos en los que estas distancias se alejan del valor teórico, las discrepancias se pueden atribuir, bien a la aglomeración de las partículas o a una dispersión en el tamaño o la forma.
- Los grupos carboxilato del ácido oleico se coordinan a los cationes superficiales como ligandos bidentado puente o como quelantes, siendo variable su proporción en cada una de las muestras independientemente de la composición.

- El estudio mediante espectroscopía Raman ha permitido estimar el grado de inversión en algunas de las muestras de partículas estabilizadas. En las muestras de ferrita de zinc, los valores de grado de inversión estimados son más altos que los encontrados en partículas de tamaño semejante preparadas por vía hidrotermal. Por lo que se ha puesto de manifiesto la influencia del método de síntesis en la distribución catiónica.
- En las muestras de partículas encapsuladas en las matrices de sílice, los resultados de microscopía electrónica de transmisión y adsorción de N_2 , indican que las nanopartículas se encuentran en el interior de los canales de la matriz, coincidiendo la dimensión menor de las partículas con la anchura del canal.
- Utilizando la sílice mesoporosa tipo SBA-15 como molde, se han obtenido nanohilos de ferrita MFe_2O_4 de cada una de las composiciones. En los nanohilos se conserva la dimensión de las partículas (entre 5 y 8 nm) en la dirección transversal del canal, pero la soldadura de muchas de ellas, da lugar a asociaciones de partículas con una longitud de 15 a 40 nm aproximadamente.
- Los valores de susceptibilidad indican que todas las muestras preparadas, se comportan como superparamagnéticas a temperaturas por encima de la temperatura de bloqueo. En las muestras de ferrita de cobalto Co-CIB24-9.2, SB-Co, NW-Co y de ferrita de níquel Ni-CIB24-15.3, las partículas son superparamagnéticas a temperatura próximas a la ambiente.
- Los valores de susceptibilidad, temperatura de bloqueo y campo coercitivo aumentan al aumentar el tamaño de las partículas, de acuerdo con el aumento del número de portadores de momento acoplados.
- En las muestras de partículas de ferrita de cobalto y ferrita de níquel estabilizadas con ácido oleico, las diferencias observadas en la magnetización con respecto a los materiales de la misma composición en *bulk*, se pueden explicar teniendo en cuenta un grado de inversión menor que el del *bulk* y/o la capa superficial no magnética. En las muestras de ferrita de zinc, los valores de magnetización son más altos que en la espina de zinc *bulk* de forma que el carácter antiferromagnético del *bulk* se modifica, lo que se debe al aumento del grado de inversión al disminuir el tamaño.
- La estabilización de la superficie con ácido oleico, minimiza las interacciones dipolares entre partículas para partículas con tamaños menores que 4 nm, pero para partículas de tamaño mayor, el comportamiento magnético se ve afectado por la presencia de estas interacciones que la capa de estabilizante no es capaz de impedir.
- Las interacciones entre partículas, ensanchan las distribuciones de barreras de energía. Esto hace que se ensanche la distribución de temperaturas de bloqueo y la distribución de

momento superparamagnético. Estas interacciones, son las responsables de la irreversibilidad observada en las curvas de susceptibilidad magnética ZFC/FC de algunas muestras, por ejemplo, Ni-AB19-8b, Ni-ClB24-11 y Zn-AFS24-8.3.

- Las interacciones entre partículas parecen ser más importante en las muestras de ferrita de cobalto y ferrita de níquel, como se deduce de la anchura de las curvas de susceptibilidad ZFC/FC, distribución de barreras de energía y distribución de momento superparamagnético.
- El ordenamiento 3D que se ha observado en algunas muestras (Co-AFS24-4.1, Co-AB19-6.8, Zn-AFS24-4.4) parece favorecer las interacciones dipolares entre partículas. En el caso de la muestra NiClB24-15.3, que presenta mayor grado de orden, la baja magnetización se puede entender si se forman agrupaciones de partículas con momentos en distintas orientaciones. Estos dominios orientados al azar dentro de los ordenamientos justificarían la disminución en los valores magnetización con respecto a partículas del mismo tamaño aisladas.
- En las partículas de ferrita encapsuladas, la matriz inorgánica minimiza las interacciones dipolares entre partículas, aunque siguen existiendo en la dirección longitudinal de los canales. En los nanohilos de CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 , las interacciones dipolares son más importantes que en las partículas encapsulados y estabilizadas de la misma composición, como indican los valores de temperatura de bloqueo y la forma de las curvas ZFC/FC, distribución de barreras de energía y distribución de momento superparamagnético.
- Las muestras de composición FeFe_2O_4 , NiFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 estabilizadas con ácido oleico presentan valores del campo de la anisotropía más altos que en partículas de tamaño semejante libres de matriz (orgánica o inorgánica), lo que indica que la envolvente orgánica contribuye en alguna medida a la dureza magnética del material.
- En las muestras de partículas encapsuladas, los altos valores del campo de la anisotropía y constante de anisotropía, en comparación con nanohilos de la misma composición, indican que la matriz inorgánica ejerce una tensión mecánica que aumenta la anisotropía superficial y el material es magnéticamente más duro.

VI. Anexo

Publicaciones

- 4.- M. Virumbrales, R. Sáez-Puche, M. J. Torralvo V. Blanco-Gutiérrez, *MCM matrix as a tool for minimizing dipolar interactions in NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 nanoparticles*. Nanomaterials (en revisión)
- 3.- M. Virumbrales-del Olmo, A. Delgado-Cabello, A. Andrada-Chacón, J. Sánchez-Benítez, E. Urones-Garrote, V. Blanco-Gutiérrez, M. J. Torralvo and R. Sáez-Puche, *Effect of composition and coating on the interparticle interactions and magnetic hardness of MFe_2O_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$) nanoparticles*. Phys. Chem. Chem. Phys., **2017**, 19, 8363
- 2.- M. Virumbrales, R. Sáez -Puche, V. Blanco-Gutiérrez and M. J. Torralvo- Fernández. *Discussion on the Interparticle Interactions in NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 Nanosized Systems Based on the Matrix Effects in the Magnetic Behavior* J. Phys. Chem. C, **2017**, 121, 4029–4036
- 1.- V. Blanco-Gutiérrez, M. Virumbrales, R. Sáez-Puche and M. J. Torralvo-Fernández, *Superparamagnetic Behavior of MFe_2O_4 Nanoparticles and $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Composites ($M: \text{Co}, \text{Ni}$)*, J. Phys. Chem. C, **2013**, 117, 20927–20935.

PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2017, 19, 8363

Effect of composition and coating on the interparticle interactions and magnetic hardness of MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Zn$) nanoparticles†

M. Virumbrales-del Olmo,^a A. Delgado-Cabello,^a A. Andrada-Chacón,^b
J. Sánchez-Benítez,^b E. Urones-Garrote,^a V. Blanco-Gutiérrez,^a M. J. Torralvo^{*a}
and R. Sáez-Puche^a

Single domain superparamagnetic ferrite nanoparticles with the composition MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Zn$) have been prepared by thermal decomposition of metal acetylacetonates in diphenyl ether or dibenzyl ether, using oleic acid in the presence of oleylamine as a stabilizing agent. The Fe, Co and Zn ferrite nanoparticles are monodisperse with diameters of 4.9, 4.4 and 4.7 nm, respectively. The TG and IR results indicate that four or six carboxylate groups per nm^2 are bonded at the surface of the particles acting as chelating and/or bridging bidentate ligands depending on the composition. The oleate groups minimize the interparticle interactions in Fe and Zn ferrite samples, while in the Co ferrite sample dipolar interactions produce broad maxima in the ZFC and energy barriers distribution curves. The inversion degree has been estimated from the Raman spectra and the obtained x values have been used to calculate the saturation magnetization and compare them with the experimental M_s values. Compared to bulk materials, the magnetization value is higher for the Zn ferrite sample due to its mixed spinel cation distribution. For the Co ferrite sample, and probably for the Fe one, the low value of saturation magnetization seems to be due to the surface disordered layer of canted spins. Compared to non-coated nanoparticles with the same composition and similar size, the oleate groups, covalently bonded to the superficial cations, increase the anisotropy field and decrease the magnetization.

Received 22nd December 2016,
Accepted 23rd February 2017

DOI: 10.1039/c6cp08743d

rsc.li/pccp

Introduction

Ferrite nanoparticles have attracted increasing attention during the last decade due to their potential applications in different areas such as materials science and engineering, environmental technologies and biomedicine.^{1–3} The magnetic properties for specific applications depend on the composition, nanoparticle size and shape and the cation distribution, and they are modified by surface effects that become more important as the particle size decreases.^{4–6} Moreover, the magnetic behavior of nanoparticles can be drastically affected by interparticle interactions. Magnetic interactions can be due to dipolar ordered cores of different particles, exchange coupling between surface atoms and surface-spin interactions. The latter can occur due to frozen canted spins at the particle surface.^{7,8} The magnetic behavior of non-interacting

particles is determined by the particle size and the surface/volume ratio besides their composition and cationic distribution. The particle size affects the inversion degree and controls the amount of coupled moment carriers in the ordered core, while the surface/volume ratio determines the contribution of the disordered surface layer associated with the breaking of the lattice symmetry.^{9,10} When the particle size decreases, the surface effects, *i.e.*, the surface spin disorder and anisotropy, become more important, thus decreasing the saturation magnetization. Lower temperature is then needed to overcome the anisotropy barriers to obtain the reversal of the spins, thus decreasing the blocking temperature. Moreover, when the surface anisotropy increases, dipolar and exchange coupling interactions are prevented but the surface spin of different particles can interact giving rise to a frozen disordered state at low temperature.^{9,11}

At the micrometric scale, $ZnFe_2O_4$ presents a normal spinel structure and antiferromagnetic order, whereas MFe_2O_4 ($M: Fe, Co$) are inverse spinel and behave as ferrimagnets due to the non-compensation of the magnetic sublattices with different magnetic moments. At the nanometric scale, all of them are mixed spinel ($M_{1-x}Fe_x[M_xFe_{1-x}]O_4$ where () and [] represent tetrahedral and octahedral positions, respectively, and x is the inversion degree.^{12,13}

^a Departamento Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain.
E-mail: torralvo@ucm.es

^b MALTA-Consolider Team, Departamento de Química-Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6cp08743d

These nanometric ferrites show ferrimagnetic order and magnetic moment resulting from the cation distribution depending on the inversion degree. The previous results indicate that magnetic parameters such as saturation magnetization, anisotropy field and superparamagnetic moment are affected by the interparticle interactions.^{14–18} Therefore, different methods of synthesis have been used in order to control the particle size and morphology and to avoid the particle aggregation.^{19–24} Oleic acid in the presence of oleylamine is a common surfactant that protects the nanoparticles from the van der Waals attraction, minimizes the interparticle interactions and limits the growth since the organic layer is a steric barrier to mass transfer.²⁵

The effect of oleic acid on the size, morphology and physico-chemical properties of coated nanoparticles has been reported in the literature.^{7,26–30} It has been found that the concentration of the capping molecules does not affect the cation distribution, but it plays an important role in the size control of Co ferrite nanoparticles,²⁹ taking into account that the cover density of oleate groups decreases when the particle size increases.²⁷ Recently, it has been reported that the nature of the coating and type of bonding with the surface cations induce anisotropy changes, thus affecting the magnetization.³¹ In oleic acid capped Fe_3O_4 ²⁶ and CoFe_2O_4 ⁸ samples, the ligand covalently bonded to the nanoparticles surface decreases the surface anisotropy. This fact has been related to the reduction of spin disorder, hindering the interface exchange.⁸ However, oleic acid capped CoFe_2O_4 nanoparticles with very high coercivity values have been reported.²⁸ In these nanoparticles, oleic acid produces a cumulative effect of surface spin disorder, large strain and surface anisotropy, thus resulting in these high coercivity values. In this sense, the increase of magnetization due to anisotropy effects, induced by the coating, has also been reported for oleic acid capped Fe_3O_4 .³¹ These results indicate that the effect of oleic acid on the magnetic behavior of capped nanoparticles depends on the conditions, and both the interparticle interactions and the type of bonding with the surface cations affect the surface anisotropy and control the coating effect.

In this context, MFe_2O_4 (M: Fe, Co, Zn) nanoparticles with similar size have been prepared under similar conditions through a well-known method based on the thermal decomposition of precursors in a high boiling point solvent. The aim of this work is to study the effect of oleate ligands on the interparticle interactions and surface anisotropy of the capped nanoparticles. Fe, Co and Zn ferrites present a magnetic behavior influenced by interparticle interactions and surface anisotropy. Moreover, the effectiveness of the coating, minimizing both dipolar and surface interactions, could be different for these three materials and therefore, the effect of the organic ligands on their magnetic behavior could also depend on the M cation. As the strength of bonding between the organic layer and the surface cations should be related to the anisotropy changes, TG and IR have been used in order to characterize the organic layer bonded at the surface of the particles.

Taking advantages of Raman spectroscopy as a non-destructive technique with highly sensitivity to structural disorder, we have employed this tool to address the effect of oleate ligands on the

different samples by analyzing the cation distribution and the inversion degree. These results have been correlated to those obtained by magnetic measurements and TEM, thus providing a good agreement between the experimental set of data, leading to a complete understanding of the M cations and ligand effects on the properties of these nanoparticles.

Experimental section

Synthesis of stabilized nanoparticles

MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Zn) ferrite nanoparticles have been prepared by thermal decomposition of precursors in a high boiling point solvent (21,22). Metal acetylacetonates (acac) were used as ferrite precursors, 1,2-hexadecanediol was used as a reducing agent, oleic acid and oleylamine were used as stabilizing agents and diphenyl ether or dibenzyl ether was used as solvent (BP = 259 °C and 298 °C, respectively). In a typical experiment, 2 mmol $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 1 mmol $\text{M}(\text{acac})_2$, 10 mmol 1,2-hexadecanediol, 6 mmol oleic acid and 6 mmol oleylamine were added to 20 mL of diphenyl ether (dibenzyl ether in the case of Co ferrite) under stirring and an argon atmosphere. In the synthesis of Fe_3O_4 , 2 mmol $\text{Fe}(\text{acac})_3$ was used as the magnetite precursor. The mixture was heated at 200 °C for 30 minutes and kept under reflux for different times from 30 minutes to 3 hours depending on the composition. The solution was cooled down to room temperature and ethanol was added to precipitate the product. The particles were centrifuged (6000 rpm during 10 minutes) and dispersed in *n*-hexane and they were recovered by precipitation with ethanol. The process was repeated until the IR spectra indicated that no free oleic acid molecules were retained in the sample. The obtained samples were named as FeFe_2O_4 -4.9, CoFe_2O_4 -4.4, and ZnFe_2O_4 -4.7, where the number following the composition refers to the particle size, expressed in nm for its larger dimension.

Characterization techniques

The structural characterization was carried out by X-ray diffraction using a Siemens D-5000 powder diffractometer (25 mA, 35 kV) with Cu K α radiation. Morphological characterization was performed by transmission electron microscopy (TEM) employing a JEOL-JEM-2100 microscope working at 200 kV and equipped with an EDXS (energy dispersive X-ray spectroscopy) detector for compositional analysis. The HRTEM images have been obtained using a JEOL-3000F microscope working at 300 kV. The ferrite proportion in the samples was determined by thermal analysis (DTA, TG) using a SDT Q6000 equipment from TA Instruments. IR spectroscopy was used in order to characterize the interaction between the organic shell and the cations at the surface of the stabilized nanoparticles. The spectra were recorded using a MIDAC Prospect-IR spectrometer in the frequency range from 400 to 4000 cm^{-1} .

Raman spectra were collected at room temperature on a confocal micro-Raman spectrometer (VoyageTM BWS435-532SY, BW&Tek) equipped with a CCD detector. The 532 nm wavelength excitation from a solid state laser was focused on the sample

through a microscope with a 50 \times objective, collecting then the Raman signal in backscattering configuration. The power excitation was limited to 2 mW in order to avoid the sample degradation. The spectral resolution was about 4 cm⁻¹.

The magnetic measurements were performed using a Quantum Design XL-SQUID magnetometer. Magnetic susceptibility (ZFC, FC) was measured from 2 K to 300 K in a magnetic field of 500 Oe. Isothermal magnetization curves were obtained at 5 K and 250 K and in magnetic fields ranging from -5 to 5 Teslas.

Results

The broad diffraction maxima observed in the XRD diagrams of the samples (Fig. 1) reflect the small size of the nanocrystals and they can be assigned to the spinel-type structure (S.G. $Fd\bar{3}m$). The maximum at $2\theta \cong 20^\circ$, that overlaps the spinel (111) reflection, is associated with short-range distances corresponding to the amorphous organic shell. The representative TEM micrographs of the samples are collected in Fig. 2. The well-ordered and monodisperse nanoparticles form 2D hexagonal arrays in the case of more homogeneous samples, that is, particles with rounded morphology and a narrow particle size distribution (Fig. 2f). In the high resolution images (micrograph a, inset in micrograph e), the observed planes sequences can be indexed in the spinel-type unit cell. The EDXS analysis reveals a Fe/M molar ratio close to 2:1 (M: Co, Zn) in good agreement with the expected ferrite stoichiometry (see Fig. S1 in the ESI[†]). The mean particle size, indicated in the sample label, has been estimated for each sample from the micrographs by measuring about 100 particles. The insets in micrographs b and e show the particle size distributions of samples FeFe₂O₄-4.9 and ZnFe₂O₄-4.7, respectively. From the TEM images, a particle-particle distance of about 2 nm has also been estimated for all samples. This value agrees with the oleic acid molecule length (1.97 nm²⁶) and indicates that a monolayer of oleic acid is formed at the surface of nanoparticles. From the high resolution images, the thickness of the non-magnetic disordered layer, t , has been estimated (insets in micrographs d and e). For the three samples, the obtained t values range from 0.4 to 0.5 nm. These micrographs have been taken after

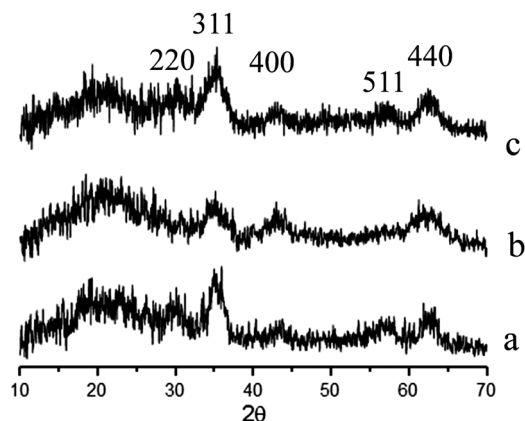


Fig. 1 XRD diagrams of FeFe₂O₄-4.9 (a), CoFe₂O₄-4.4 (b) and ZnFe₂O₄-4.7 (c) samples.

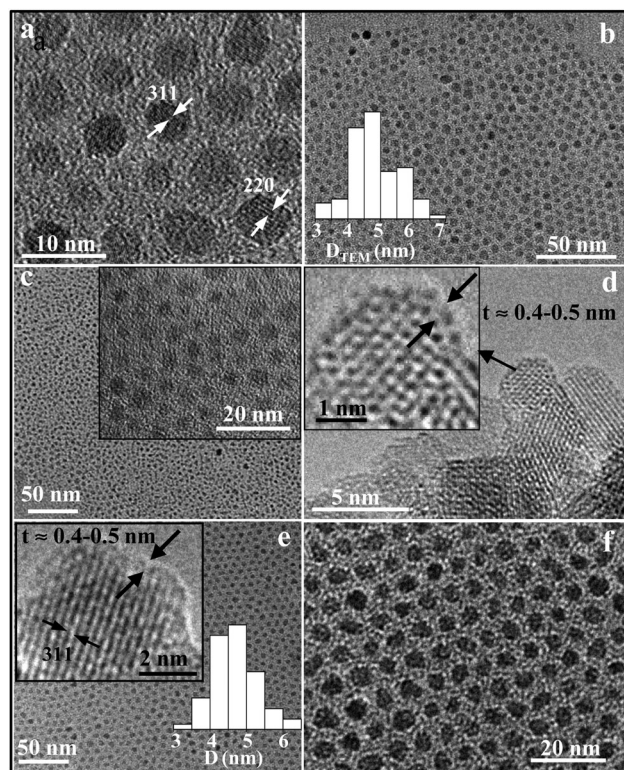


Fig. 2 TEM images of FeFe₂O₄-4.9 (a and b), CoFe₂O₄-4.4 (c and d) and ZnFe₂O₄-4.7 (e and f) samples. Particle size distributions are shown for FeFe₂O₄-4.9 (inset b) and ZnFe₂O₄-4.7 (inset e).

removing oleic acid from the samples (micrograph d) for a better observation of the surface layer.

Fig. 3 shows the IR spectra of the samples together with the spectra of oleic acid. In the last case, the absorption bands in

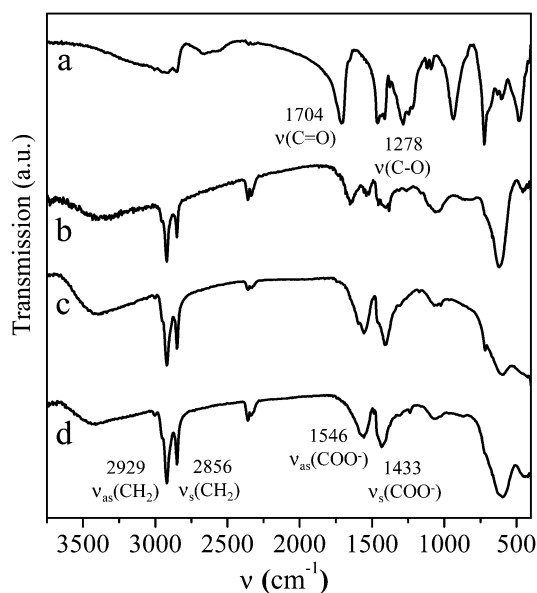


Fig. 3 IR spectra of oleic acid (a), FeFe₂O₄-4.9 (b), CoFe₂O₄-4.4 (c) and ZnFe₂O₄-4.7 (d) samples.

Table 1 Crystallographic density and characteristic parameters obtained from the TGA, IR and Raman analyses

Sample	% w	$\rho_{\text{cris}} \text{ g/cm}^{-3}$	$N/\text{particle}$	N/nm^2	Δ/cm^{-1}	Inversion degree (x)
FeFe ₂ O ₄ -4.9	30.84	5.33	306.86	4	100	~1
CoFe ₂ O ₄ -4.4	58.14	5.29	362.16	6	148	0.76
ZnFe ₂ O ₄ -4.7	40.28	5.24	416.64	6	123	0.43

the range 2800–2950 cm^{-1} correspond to the symmetric (ν_s) and asymmetric (ν_{as}) strengths of the CH_2 groups of oleic acid, and the bands at 1704 cm^{-1} and 1278 cm^{-1} correspond to the C=O and C–O vibration strengths, respectively. The bands at 1450 cm^{-1} and 930 cm^{-1} can be assigned to the strengths of O–H groups. The spectra of nanoparticles show a broad band at 3400 cm^{-1} that can be assigned to the stretching of O–H bonds of molecular water due to the moisture present in the samples. In the 2800–2950 cm^{-1} range, the two sharp bands correspond to the symmetric (ν_s) and asymmetric (ν_{as}) stretching of CH_2 groups. Bands in the 1400–1600 cm^{-1} range correspond to the symmetric (ν_s) and asymmetric (ν_{as}) strengths of carboxylate groups and the band appearing at 1000–1050 corresponds to the C–O single bond strength.²⁷ In addition, the bands at 1704 cm^{-1} and 1278 cm^{-1} do not appear in the spectra of the ferrite nanoparticles. These results indicate that the carboxylate groups are coordinated to the surface of the particles and no significant amounts of free oleic molecules are present in the samples. The interaction between the carboxylate groups and the superficial cations can be analyzed by measuring the difference in wavenumber (Δ) between the (ν_s) and (ν_{as}) stretching of COO^- bands (Table 1). Depending on the Δ value, the carboxylate groups can act as monodentate ($\Delta \approx 200\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$), bridging bidentate ($\Delta \approx 140\text{--}190 \text{ cm}^{-1}$) or bidentate chelating ($\Delta < 110 \text{ cm}^{-1}$) ligands.³² According to that, in Co ferrite the Δ value indicates that carboxylate groups are bridging bidentate ligands and in the case of Fe ferrite the ligands seem to be chelating. However, for Zn ferrite the Δ value (123 cm^{-1}) suggests that bridging bidentate and chelating ligands probably coexist at the surface of the particles.

Thermogravimetric analysis of samples (Fig. 4a) shows a weight loss ranging from 2% to 4% at temperatures below

200 °C that corresponds to the moisture present in the samples. At temperatures above 200 °C, a second weight loss that overlaps with the first one is probably due to the detachment of the oleate ligands. This weight loss (Table 1) indicates that the amount of oleic acid attached to the surface is higher for smaller particles due to the increasing surface/volume ratio. It can be observed that free oleic acid is released at lower temperature than when it is coordinated at the surface of the particles. The releasing temperature range increases when the interaction between the ligands and the metal cations is stronger. The derivative $d(\% \text{ weight loss})/dT$ curves (Fig. 4b) show that detachment of the oleic ligands for Fe and Zn ferrites is a two-step process taking place at 200–220 °C and about 250 °C for both samples. These results are indicative of two kinds of binding energies between the oleate groups and the surface cations.²⁷ The first weight loss temperature is similar to that for the Co sample and must correspond to the release of carboxylate bridging ligands; the second one, at higher temperature, probably corresponds to the elimination of the stronger bonded chelating carboxylate groups. From the curves, the coordinated oleic acid/ferrite weight ratio and the number of coordinated molecules per particle have been estimated for each sample (eqn (1)).

$$N = \frac{wN_A\rho_0/3\pi(D/2)^3}{(100 - w)M} \quad (1)$$

where, N is the number of oleic acid ligands per particle, ρ is the crystallographic density of the ferrite nanoparticles, D is the mean particle diameter based on the TEM results and M is the molecular weight of oleic acid (282.47 g mol^{-1}). By using the surface of a particle, estimated from the mean particle diameter, the number of coordinated molecules per nm^2 has been also calculated.^{28,29} The results, collected in Table 1, indicate that four oleic acid molecules per nm^2 are coordinated to the magnetite particles and six oleic acid molecules in the case of CoFe_2O_4 -4.4 and ZnFe_2O_4 -4.7 particles. The number of oleic acid molecules per nm^2 agrees with the area occupied by an adsorbed carboxylate group in a complete monolayer (0.2–0.25 nm^2 ^{8,26}).

The Raman spectra of the Fe, Zn and Co ferrites are presented in Fig. 5. Factor group analysis of the cubic spinel structure belonging to the Oh ($Fd\bar{3}m$) space group predicts only 5 Raman-active phonons ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$). The A_{1g} phonon is associated with the symmetric stretching of metal–oxygen bonds at the tetrahedral site, while the symmetric and asymmetric bending of the metal–oxygen bonds at the octahedral sites are represented by the E_g and $3T_{2g}(3)$ modes, respectively. Finally, the $T_{2g}(2)$ mode represents the asymmetric stretching vibrations also at the octahedral site, while the $T_{2g}(1)$ phonon corresponds to the translation movement of the whole MO_4 tetrahedral units.

In the Raman spectra shown in Fig. 5, more than the five expected Raman modes are observable for the three samples. In order to properly analyze the Raman results, we have carried out a deconvolution of the obtained data by fitting to Lorentzian contributions. Although the presence of any additional Raman mode is frequently controversial, several explanations can be

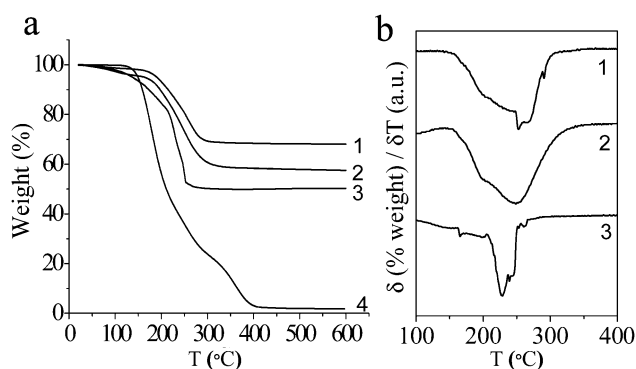


Fig. 4 Thermogravimetric analysis (a) and derivative of % weight loss versus temperature (b) of FeFe_2O_4 -4.9 (1), ZnFe_2O_4 -4.7 (2) and CoFe_2O_4 -4.4 (3). TGA of oleic acid (a4).

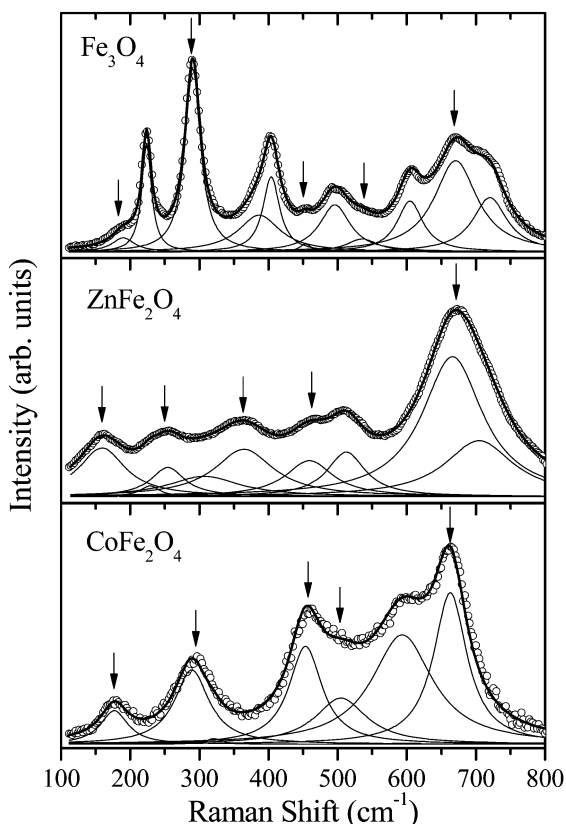


Fig. 5 Raman spectra for the studied samples ($M = \text{Fe, Zn and Co}$). Vertical arrows indicate the position of the five Raman active modes. Circles represent the experimental data. Thick straight line indicates the obtained convolution from the Lorentzian contributions (thin straight lines).

argued to justify this observation. On the other hand, some additional phonons, usually observed as a shoulder of the A_{1g} mode, are typically characteristic of an inverse as well as mixed spinel. Therefore, a detailed analysis of the asymmetry of some modes could be employed to estimate the cation disorder in the spinel structure.^{29,33} On the other hand, when the particle size (around 5 nm in our case) is much smaller than the wavelength of the exciting radiation (532 nm), a breakdown of the momentum conservation rule occurs, thus making the observation of phonons possible when $k \neq 0$.³⁴

We have assigned the Raman modes according to the symmetry prediction based on factor group analysis and the frequencies previously reported for similar ferrites.^{29,33–36} In FeFe_2O_4 -4.9, the Raman spectrum shows the expected modes for magnetite, namely, A_{1g} (671 cm^{-1}), $3T_{2g}$ ($535, 453$ and 190 cm^{-1}) and E_g (290 cm^{-1}). Moreover, the phonon modes centered at 720 , 604 , 496 and 386 cm^{-1} were assigned to maghemite, thus indicating the partial oxidation of the surface of the nanoparticles.^{34,35} In the Zn and Co ferrites, the A_{1g} mode was observed at 665 cm^{-1} for ZnFe_2O_4 -4.7 and 670 cm^{-1} for the CoFe_2O_4 -4.4 one. The $3T_{2g}$ phonons are centered at 459 , 364 and 159 cm^{-1} for the ZnFe_2O_4 -4.7 sample and 510 , 458 and 177 cm^{-1} for the CoFe_2O_4 -4.4 one. Finally, the bands at 254 cm^{-1} (ZnFe_2O_4 -4.7) and 324 cm^{-1} (CoFe_2O_4 -4.4) correspond to E_g phonons.

In order to estimate the cation disorder in the spinel structure, we analyze the A_{1g} splitting into two components, thus considering the intensity ratio between these two contributions as a direct correlation to the cation distribution in the tetrahedral site.^{29,33} Consequently, the inversion degree, x , which reflects the M^{2+} content in the tetrahedral sites for inverse spinel, was estimated through eqn (2):

$$x = \frac{I_{M^{2+}}}{2(I_{M^{2+}} + RI_{Fe})} \quad (2)$$

where $I_{M^{2+}}$ and I_{Fe} are the areas of the A_{1g} contributions, associated with the (M–O) and (Fe–O) bonds, respectively. The parameter R , empirically obtained by Nakagomi *et al.*,³³ was considered as 0.5. The validity of the R parameter as well as the assignment of each A_{1g} contribution to the correct M–O bond was carried out in a similar way as previously reported by Jovanović *et al.*,³⁵ by comparing the bond strength. As a result, we show in Table 1 the estimated values of the inversion degree parameter, x . In the FeFe_2O_4 -4.9 case, the coexistence of several phases due to the partial oxidation of the sample makes this analysis less rigorous. Consequently, we have decided not to estimate the inversion degree for this sample through this method. However, according to the band profile of the FeFe_2O_4 -4.9 Raman spectrum, we roughly consider to be close to the unity, corresponding thus to a nearly inverse spinel, as expected for this sample. For the Co ferrite, the estimated inversion degree value is in good agreement with those obtained by means of Mössbauer and X-ray absorption spectroscopy experiments on nanoparticles of similar size prepared by the solvothermal method.^{37,38}

The magnetic measurements were analyzed taking into account the ferrite percentage in the sample, deduced from its calcination at 600°C once the magnetic experiments were done. The ZFC and FC magnetic susceptibility curves measured up to 300 K and the inverse of susceptibility ($1/\chi$) vs. T curves are plotted in Fig. S2 (ESI†). The ZFC and FC curves up to 100 K for FeFe_2O_4 -4.9 and ZnFe_2O_4 -4.7 samples and up to 300 K for the CoFe_2O_4 -4.4 sample are also plotted in Fig. 6(a–c). From the maxima in the ZFC curves, the blocking temperature, $T_B \cong T_{\text{max}}$, has been estimated for each sample and the values are collected in Table 2. For non-interacting single-domain particles in the absence of a magnetic field, the blocking temperature is related to the anisotropy energy, E_a , through eqn (3) and (4), where K is the anisotropy constant, V the particle volume, θ the angle between the magnetic moment and the easy magnetization axis and k_B the Boltzmann constant^{39,40}

$$E_a = KV \sin^2 \theta \quad (3)$$

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (4)$$

For an assembly of nanoparticles with different sizes, the T_B corresponds to a temperature at which the thermal activation overcomes all of the energy barriers, KV , and the assembly of nanoparticles behaves as superparamagnetic.^{41,42} Around T_B , by decreasing the temperature, nanoparticles with decreasing size progressively becomes blocked as their energy barrier is

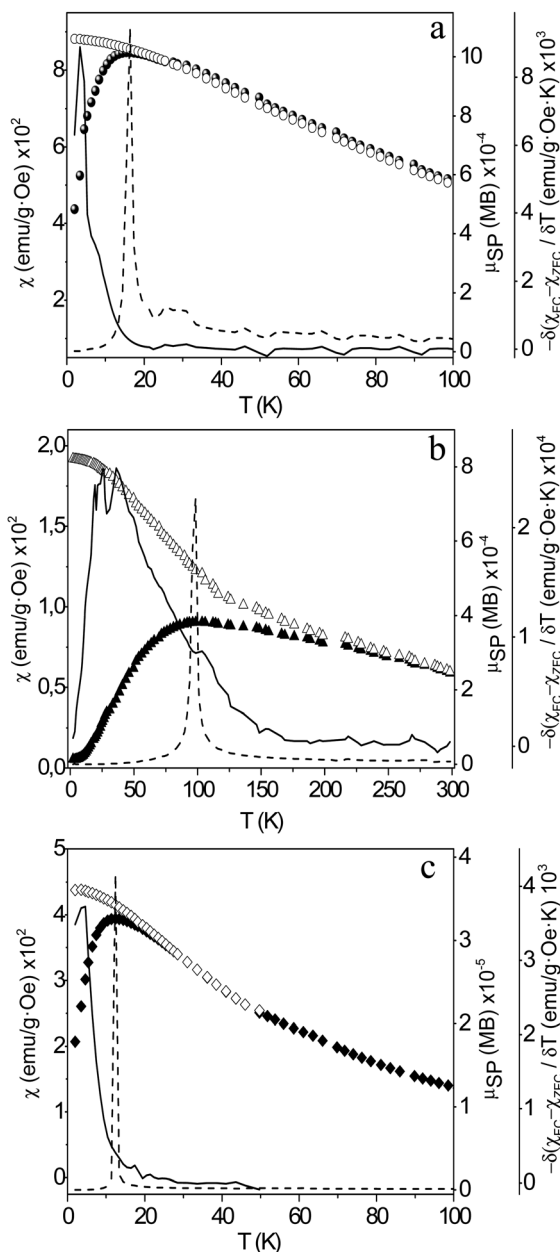


Fig. 6 Magnetic susceptibility (ZFC and FC) measured at 500 Oe (symbols), derivative $-d(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/dT$ (—) curves and temperature dependence of superparamagnetic moment (—) for FeFe_2O_4 -4.9 (a), CoFe_2O_4 -4.4 (b), and ZnFe_2O_4 -4.7 (c) samples.

higher than the thermal energy. The maximum in the ZFC curve represents the blocking temperature distribution, directly related to the particle size distribution, assuming a similar anisotropy constant for all particles. The difference between

T_{max} and the irreversibility temperature, T_{irr} , which is the temperature below which the ZFC and FC curves split, is related to the maximum width and also provides a measure of the width of the T_B distribution.

Therefore, the sudden increase of magnetization in the low temperature range of the ZFC curves and the T_B values for FeFe_2O_4 -4.9 and ZnFe_2O_4 -4.7 samples, reflect both, their small particle size and narrow particle size distribution in good agreement with the TEM results. For the CoFe_2O_4 -4.4 sample, the higher T_B value is due to a higher anisotropy constant as a consequence of the L-S coupling in Co^{2+} cations⁸ but, the broad maximum in the ZFC curve and the difference between T_B and T_{irr} indicate the broad energy barrier distribution associated with the superparamagnetic behavior of these nanoparticles. From the difference between ZFC and FC curves, the energy barrier distribution have been calculated for all the samples through the derivative $-d(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/dT$ curves.^{43,44} Due to the homogeneous particle size of FeFe_2O_4 -4.9 and ZnFe_2O_4 -4.7 samples, the sharp maxima observed in Fig. 6a and c reflect narrow energy barrier distributions. However, for the CoFe_2O_4 -4.4 sample, the broad maximum (Fig. 6b) suggests a broad effective particle size distribution. Taking into account the homogeneous size of the particles according to the TEM results, dipolar inter-particle interactions can justify the observed energy barrier distribution as they may be responsible for an effective magnetic volume distribution. That is, upon increasing the temperature, a gradual number of interacting dipoles (particles) contribute to the total magnetization of the sample leading to a KV distribution.

$$\mu_{\text{SP}}(\mu_B)(T) = \frac{3k_B}{M_S} \left[\frac{d(1/\chi)}{dT} \right]^{-1} \quad (5)$$

From the inverse of susceptibility *versus* temperature curve in the superparamagnetic range, the variation of superparamagnetic moment, μ_{SP} , as a function of temperature can be calculated through expression 5, where M_S is the saturation magnetization.⁴⁵

The μ_{SP} *versus* T plots are depicted in Fig. 6(a–c). We have considered and plotted the absolute values of μ_{SP} in order to better understand the real meaning of the plot. The collective behavior of the particles, which progressively become superparamagnetic as the temperature increases, must produce a progressive increase of the superparamagnetic moment. For samples FeFe_2O_4 -4.9 and ZnFe_2O_4 -4.7 at temperature $T_{\text{max}} \cong T_B$, μ_{SP} reaches the maximum value because thermal activation has overcome all the energy barriers (minimum in the energy barrier distributions) and most of the nanoparticles are in the superparamagnetic regime contributing to the total magnetization of the sample. At temperatures slightly higher than T_{max} , the superparamagnetic moment suddenly decreases

Table 2 Magnetic parameters for the different samples

Sample	T_B (K)	$H_{C,5K}$ (Oe)	M_S (μ_B)	M_0 (μ_B)	K (erg cm ⁻³)	H_k (Oe)	V_{calc} (nm ³)	V_{TEM} (nm ³)
FeFe_2O_4 -4.9	16.3	173	3.12	4.1	9.7×10^5	4923	71.8	61.6
CoFe_2O_4 -4.4	98	10 600	1.26	3.7	1.1×10^6	13 842	331	45
ZnFe_2O_4 -4.7	12.4	130	1.91	0.4	6.3×10^5	5376	82.6	54.3

because thermal energy overcomes the external magnetic field action and the alignment along the field direction is lost. However, it can be observed in Fig. 6b that for CoFe_2O_4 -4.4 nanoparticles the maximum in the μ_{SP} versus T plot does not correspond to the minimum in the energy barrier distribution, suggesting that at temperatures higher than T_{max} , more nanoparticles are progressively incorporated into the superparamagnetic regime leading also to a broader maximum of the graph. Dipolar interactions slow down the thermal energy action which tends to destroy the magnetic ordering among the particles. However, this has not been observed for magnetite and zinc ferrite systems since their low intensity dipolar interactions are minimized by the presence of the organic layer.

In order to clarify the existence of dipolar interparticle interactions, the effective magnetic volumes, V_{cal} , have been calculated from the experimental T_{B} values through eqn (6)

$$T_{\text{B}} = \frac{KV_{\text{cal}}(1 - H/H_{\text{K}})^2}{25\kappa_{\text{B}}} \quad (6)$$

where H and H_{K} are the applied magnetic field and the anisotropy field, respectively.

The obtained V_{cal} values are collected in Table 2 together with the experimental particle volumes, V_{TEM} , estimated from the TEM images. Comparing V_{cal} and V_{TEM} values, it is found that for FeFe_2O_4 -4.9 and ZnFe_2O_4 -4.7 samples the V_{cal} value is less than twice the V_{TEM} value even taking into account the non-magnetic disordered layer, suggesting that in these samples 1–2 particles are interacting. However, for the CoFe_2O_4 -4.4 sample the effective magnetic volume is an order of magnitude higher than V_{TEM} , indicating that 7–10 nanoparticles are involved in the interparticle interactions. These results seem to indicate that for FeFe_2O_4 -4.9 and ZnFe_2O_4 -4.7 nanoparticles, the protecting organic layer minimizes the interparticle interactions, while for CoFe_2O_4 -4.4, despite presenting a similar particle–particle distance (~ 2 nm), the bulk moments of several nanoparticles interact due to the higher internal field of CoFe_2O_4 . Usually, dipolar interactions increase magnetization and decrease the coercive field because the effective anisotropy of the system decreases.⁴⁶ However, the thickness of the disordered surface layer may be responsible in the case of the CoFe_2O_4 -4.4 sample for the low magnetization and for the high coercive field value as a consequence of the increment of the surface anisotropy that increases the total anisotropy.

Fig. 7 plots the magnetization, M , vs. the applied field, H , measured at 5 K and 250 K for all of samples. Fig. 7a shows that magnetization does not reach saturation for the CoFe_2O_4 -4.4 sample even under the higher applied magnetic fields. From the 5 K isothermal magnetization curves, the saturation magnetization and anisotropy constant have been calculated for each sample by fitting the high applied field region to the approach to saturation law (eqn (7)).

$$M(T) = M_{\text{S}} \left(1 - \frac{a}{\sqrt{H}} - \frac{b}{H^2} \right) + cH \quad b = \frac{8}{105} \frac{K^2}{M_{\text{S}}^2} \quad (7)$$

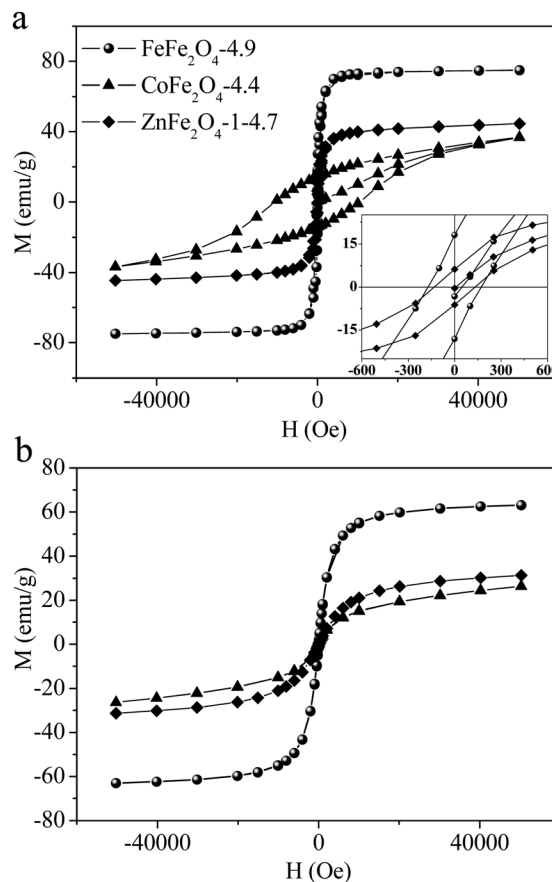


Fig. 7 Magnetization versus the applied magnetic field of the samples at 5 K (a) and 250 K (b). A magnification of the curves measured at 5 K can be observed in inset of (a).

In this equation, a is a constant and c corresponds to the magnetic susceptibility in the high applied field region.⁴⁷ The M_{S} and K values are collected in Table 2.

M_{S} depends on the amount of coupled moment carriers that decreases with decreasing particle size due to the progressively higher surface/volume ratio, and increases when the inversion degree increases. For the ZnFe_2O_4 -4.7 sample, the M_{S} value which agrees with previously reported results,¹⁵ is higher than that for the bulk material (Table 2), reflecting a non-zero inversion degree due to the small size of the particles. However, the M_{S} values for FeFe_2O_4 -4.9 and CoFe_2O_4 -4.4 samples are lower than those for the corresponding inverse spinel bulk materials.

Taking into account the values of inversion degree estimated by Raman spectroscopy (Table 1), the magnetization of the bulk, M_0 , can be recalculated giving $4.0 \mu_{\text{B}}$ for Fe ferrite, $3.96 \mu_{\text{B}}$ for Co ferrite and $4.3 \mu_{\text{B}}$ for Zn ferrite. By using eqn (8),

$$M_{\text{S}} = M_0 \left[1 - \left(\frac{6t}{D} \right) \right] \quad (8)$$

where D is the particle diameter, and using the recalculated M_0 values and the thickness of the non-magnetic disordered layer, t , estimated from the TEM images, M_{S} values of ~ 2 , 1.5 and $1.8 \mu_{\text{B}}$ have been obtained for Fe, Co and Zn ferrites, respectively.

The calculated M_S values for ZnFe_2O_4 -4.7 and CoFe_2O_4 -4.4 samples are in agreement with the experimental M_S data (Table 2), and suggest that the low value of M_S for CoFe_2O_4 -4.4 is due to the surface layer of canted spins which becomes more important when the particle size decreases. For the FeFe_2O_4 -4.9 sample, the experimental M_S value ($3.12 \mu_B$) is higher than the calculated one ($2.00 \mu_B$), thus reflecting the partial oxidation of the particles.

From the K and M_S values, the anisotropy field, H_K , has been calculated for all the samples (eqn (9)).

$$H_K = \frac{2K}{M_S} \quad (9)$$

The H_K value (Table 2), which reflects the intrinsic magnetic hardness of the system,^{39,46} is higher for the CoFe_2O_4 -4.4 sample due to the low M_S value and for this reason, the coercive field is very large for the CoFe_2O_4 -4.4 sample (Table 2). In comparison with Co and Zn ferrites with similar particle size synthesized by the solvothermal method,^{15,46} the ZnFe_2O_4 -4.7 sample presents similar M_S and H_C values and higher K and H_K values, while the CoFe_2O_4 -4.4 sample presents lower M_S and higher H_C , K and H_K values than the sample obtained by the hydrothermal method. Taking into account that in both series the samples have the same composition and similar particle size, the oleic acid stabilized nanoparticles seem to present higher surface anisotropy and the difference is more important for the Co sample. When metal cations at the surface of the particles are coordinated to oleic acid, the crystal field splitting energy is larger than that for the bare surface and as a consequence, the spin-orbit coupling that increases anisotropy becomes smaller.⁸ Moreover, the coordinated ligands increase the interparticle distance, and both dipolar and exchange interactions between neighboring particles are minimized. As interface exchange interaction increases the surface anisotropy, and dipolar interaction decreases the anisotropy of the system, coordinated oleic acid can modify the hardness of the material because it affects the interparticle interactions. In the CoFe_2O_4 -4.4 sample, the organic layer does not prevent the dipolar interactions. For the three samples, the shape of the FC curve at $T < T_{\text{max}}$ indicates that some surface interactions are present due to canted spins. In any case, in order to justify the higher surface anisotropy for the coated nanoparticles, the strain produced by the covalent bonded carboxylic groups^{28,29,31} should be considered. The coordinated groups could probably increase the spin disorder at the surface of the particles, increasing the surface anisotropy. This effect seems to be more important when the carboxylate groups are bridging bidentate ligands, as is the case for the CoFe_2O_4 -4.4 sample.

The M versus H curves measured at 250 K (Fig. 7b) are characteristic of superparamagnetic materials with the absence of coercivity. Comparing the curves measured at 5 K and 250 K, lower values of M_S can be observed as the temperature increases, due to the lower superparamagnetic moment (Fig. 6). In the Co ferrite sample, the thermal energy overcomes or minimizes the interparticle interactions when the temperature increases and the magnetization behavior corresponds to

individual particles. Moreover, the thermal energy opposes the applied magnetic field action and as a result, the magnetization decreases and the effective superparamagnetic moment is lower as the temperature increases.

Conclusions

In oleic acid capped MFe_2O_4 ($M = \text{Fe, Co, Zn}$) ferrite nanoparticles, the density of coordinated oleate groups (four or six molecules per nm^2) agrees with the area occupied by an adsorbed carboxylate group in a complete monolayer.

The coordinated groups form a protective layer that minimizes the interparticle interactions in the Fe, and Zn ferrite nanoparticles. However, due to the higher internal field of CoFe_2O_4 , the organic layer does not prevent the dipolar interactions in the Co sample, although the particle-particle distance is similar for the three samples. Due to the cooperative effect of several particles as a consequence of the dipolar interactions, the Co ferrite presents a high blocking temperature of 98 K, a broad maximum in the ZFC curve and a broad energy barrier distribution.

Although dipolar interactions decrease the anisotropy of the system, the thick layer of surface canted spins of CoFe_2O_4 -4.4 nanoparticles produces low magnetization and a high coercive field.

Moreover, the organic covalently bonded coating seems to increase the anisotropy of the disordered surface layer affecting the magnetic behavior of the nanoparticles. All the samples present a high anisotropy field, suggesting that the studied nanoparticles are harder materials than non-capped nanoparticles with similar composition and size. This effect is especially important for the CoFe_2O_4 -4.4 sample.

The inversion degree values estimated from the Raman spectra have been used to calculate the expected saturation magnetization, which is in good agreement with the experimental values for Co and Zn ferrites. Therefore, we believe that Raman spectroscopy is a very useful tool in order to understand of the magnetic behavior of these nanoparticles.

Acknowledgements

The authors are grateful to the MICINN and MINECO for financial support under projects MAT2013-44964-R, MALTA-Consolider Team (CSD2007-00045, MAT2015-71070-REDC) and CTQ2015-67755-C2-1R, and to Centro de Microscopia Electronica, CAI de Difraccion de Rayos X and CAI de Tecnicas Fisicas at Universidad Complutense de Madrid for the technical assistance. A. A.-C. acknowledges support from a MINECO-FPI grant (BES-2013-066112) and J. S.-B. is also grateful to MINECO for the Ramon y Cajal (RyC-2010-06276) fellowship.

References

- 1 H. Zhu, S. Zhang, Y. Huang, L. Wu and S. Sun, Monodisperse $\text{MxFe}_{3-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Fe, Cu, Co, Mn}$) Nanoparticles and Their Electrocatalysis for Oxygen Reduction Reaction, *Nano Lett.*, 2013, **13**(6), 2947–2951.

- 2 S. Rajput, C. U. Pittman and D. Mohan, Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water, *J. Colloid Interface Sci.*, 2016, **468**, 334–346.
- 3 X. Lasheras, M. Insausti, I. Gil de Muro, E. Garaio, F. Plazaola, M. Moros, L. De Matteis, J. M. de la Fuente and L. Lezama, Chemical Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Nickel Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**(6), 3492–3500.
- 4 A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov, R. C. Willson and T. R. Lee, Tuning the magnetic properties of nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci.*, 2013, **14**(8), 15977–16009.
- 5 F. Morup, M. F. Hansen, C. Frandsen, S. Mørup, M. F. Hansen and C. Frandsen, Magnetic Nanoparticles, *Compr. Nanosci. Technol.*, 2011, **1**(14), 437–491.
- 6 C. Vázquez-Vázquez, M. A. López-Quintela, M. C. Buján-Núñez and J. Rivas, Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles, *J. Nanopart. Res.*, 2011, **13**(4), 1663–1676.
- 7 M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas and J. C. Denardin, Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, **8**(6), 2836–2857.
- 8 D. Peddis, F. Orru, A. Ardu, C. Cannas, A. Musinu and G. Piccaluga, Interparticle Interactions and Magnetic Anisotropy in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Molecular Coating, *Chem. Mater.*, 2012, **24**(6), 1062–1071.
- 9 A.-H. Lu, E. L. Salabas and F. Schüth, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization and Application, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**(8), 1222–1244.
- 10 D. Peddis, M. V Mansilla, S. Mørup, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, F. D'Orazio, F. Lucari and D. Fiorani, Spin-canting and magnetic anisotropy in ultrasmall CoFe_2O_4 nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**(29), 8507–8513.
- 11 R. Kodama and A. Berkowitz, Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**(9), 6321–6336.
- 12 A. Kundu, C. Upadhyay and H. C. Verma, Magnetic properties of a partially inverted zinc ferrite synthesized by a new coprecipitation technique using urea, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, 2003, **311**(4–5), 410–415.
- 13 D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio and A. Corrias, A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(20), 8606–8615.
- 14 G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca and M. P. Morales, Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles, *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(5), 3520–3528.
- 15 V. Blanco-Gutiérrez, R. Saez-Puche and M. J. Torralvo-Fernandez, Superparamagnetism and interparticle interactions in ZnFe_2O_4 nanocrystals, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 2992–3003.
- 16 V. Blanco-Gutiérrez, M. Virumbrales, R. Saez-Puche and M. J. Torralvo-Fernandez, Superparamagnetic behavior of MFe_2O_4 nanoparticles and $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composites ($\text{M}: \text{Co}, \text{Ni}$), *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**(40), 20927–20935.
- 17 X. Sun, Y. Q. Ma, S. T. Xu, Y. F. Xu and B. Q. Geng, The stress, surface spin and dipolar interaction in the diluted NiFe_2O_4 nanoparticles by the SiO_2 matrix: Characterization and analyses, *Mater. Charact.*, 2015, **107**, 343–349.
- 18 P. Tartaj, Superparamagnetic composites: Magnetism with no memory, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 333–343.
- 19 C. H. Ho, C. P. Tsai, C. C. Chung, C. Y. Tsai, F. R. Chen, H. J. Lin and C. H. Lai, Shape-controlled growth and shape-dependent cation site occupancy of monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles, *Chem. Mater.*, 2011, **23**(7), 1753–1760.
- 20 S. H. Noh, W. Na, J. T. Jang, J. H. Lee, E. J. Lee, S. H. Moon, Y. Lim, J. S. Shin and J. Cheon, Nanoscale magnetism control via surface and exchange anisotropy for optimized ferrimagnetic hysteresis, *Nano Lett.*, 2012, **12**(7), 3716–3721.
- 21 S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang and G. Li, Monodisperse MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(1), 273–279.
- 22 S. Sun and H. Zeng, Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(31), 8204–8205.
- 23 J. Salado, M. Insausti, I. Gil de Muro, L. Lezama and T. Rojo, Synthesis and magnetic properties of monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles with controlled sizes, *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354**(47–51), 5207–5209.
- 24 C. B. Williamson, D. R. Nevers, T. Hanrath and R. D. Robinson, Prodigious Effects of Concentration Intensification on Nanoparticle Synthesis: A High-Quality, Scalable Approach, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(50), 15843–15851.
- 25 S. Mourdikoudis and L. M. Liz-Marzán, Oleyamine in Nanoparticle Synthesis, *Chem. Mater.*, 2013, **25**(9), 1465–1476.
- 26 A. G. Roca, M. D. P. Morales, K. O'Grady and C. J. Serna, Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors, *Nanotechnology*, 2006, **17**(11), 2783–2788.
- 27 L. Zhang, R. He and H. C. Gu, Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**(5), 2611–2617.
- 28 M. V Limaye, S. B. Singh, S. K. Date, D. Kothari, V. R. Reddy, A. Gupta, V. Sathe, R. J. Choudhary and S. K. Kulkarni, High Coercivity of Oleic Acid Capped CoFe_2O_4 Nanoparticles at Room Temperature, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**(27), 9070–9076.
- 29 S. Jovanović, M. Spreitzer, M. Tramšek, Z. Trontelj and D. Suvorov, Effect of Oleic Acid Concentration on the Physicochemical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**(25), 13844–13856.
- 30 I. Castellanos-Rubio, M. Insausti, E. Garaio, I. Gil de Muro, F. Plazaola, T. Rojo and L. Lezama, Fe_3O_4 nanoparticles prepared by the seeded-growth route for hyperthermia: electron magnetic resonance as a key tool to evaluate size distribution in magnetic nanoparticles, *Nanoscale*, 2014, **6**, 7542–7552.
- 31 T. Marín, P. Montoya, O. Arnache and J. Calderón, Influence of Surface Treatment on Magnetic Properties of Fe_3O_4 Nanoparticles Synthesized by Electrochemical Method, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**(27), 6634–6645.
- 32 N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong and V. P. Dravid, Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles, *Nano Lett.*, 2004, **4**(2), 383–386.

- 33 F. Nakagomi, S. W. da Silva, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais and A. Franco, Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles, *J. Solid State Chem.*, 2008, **182**(9), 2423–2429.
- 34 G. V. M. Jacintho, A. G. Brolo, P. Corio, P. A. Z. Suarez and J. C. Rubim, Structural Investigation of MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) Magnetic Fluids, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(18), 7684–7691.
- 35 C. Pereira, A. M. Pereira, C. Fernandes, M. Rocha, R. Mendes, M. P. Fernandez-García, A. Guedes, P. B. Tavares, J.-M. Grenèche, J. P. Araujo and C. Freire, Superparamagnetic Monodisperse MFe_2O_4 ($\text{M}: \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) Nanoparticles: tuning the particle size and magnetic properties through a novel one-step coprecipitation route, *Chem. Mater.*, 2012, **24**(8), 1496–1504.
- 36 Z. Ž. Lazarević, Č. Jovalekić, A. Milutinović, D. Sekulić, V. N. Ivanovski, A. Rečnik, B. Cekić and N. Ž. Romčević, Nanodimensional spinel NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 ferrites prepared by soft mechanochemical synthesis, *J. Appl. Phys.*, 2013, **113**(18), 187221.
- 37 V. Blanco-Gutierrez, E. Climent-Pascual, M. J. Torralvo-Fernandez, R. Saez-Puche and M. T. Fernandez-Diaz, Neutron diffraction study and superparamagnetic behavior of ZnFe_2O_4 nanoparticles obtained with different conditions, *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**(7), 1608–1613.
- 38 V. Blanco-Gutierrez, F. Jimenez-Villacorta, P. Bonville, M. J. Torralvo-Fernandez and R. Saez-Puche, X-ray Absorption Spectroscopy and Mössbauer spectroscopy studies of Superparamagnetic ZnFe_2O_4 Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(5), 1627–1634.
- 39 S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov and G. Y. Yurkov, Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties, *Russ. Chem. Rev.*, 2005, **74**(6), 489–520.
- 40 S. Singamaneni, V. N. Bliznyuk, C. Binek and E. Y. Tsymbal, Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(42), 16819–16845.
- 41 A. J. Rondinone, A. C. S. Samia and Z. J. Zhang, Superparamagnetic relaxation and magnetic anisotropy energy distribution in CoFe_2O_4 spinel ferrite nanocrystallites, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(33), 6876–6880.
- 42 M. F. Hansen and S. Mørup, Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **203**(1–3), 214–216.
- 43 J. S. Micha, B. Dieny, J. R. Régnard, J. F. Jacquot and J. Sort, Estimation of the Co nanoparticles size by magnetic measurements in Co/SiO_2 discontinuous multilayers, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **272–276**(1), e967–e968.
- 44 I. J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya and F. H. Sánchez, Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad and the ugly, *J. Appl. Phys.*, 2015, **118**(18), 184304.
- 45 V. Blanco-Gutierrez, E. Climent-Pascual, R. Saez-Puche and M. J. Torralvo-Fernández, Temperature dependence of superparamagnetism in CoFe_2O_4 nanoparticles and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**(13), 9186–9193.
- 46 V. Blanco-Gutierrez, J. A. Gallastegui, P. Bonville, M. J. Torralvo-Fernández and R. Saez-Puche, MFe_2O_4 ($\text{M}: \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) Nanoparticles: Mössbauer and X-ray Absorption Spectroscopies Studies and High-Temperature Superparamagnetic Behavior, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**(45), 24331–24339.
- 47 S. Mitra, K. Mandal and P. Anil Kumar, Temperature dependence of magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles embedded in SiO_2 matrix, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **306**(2), 254–259.

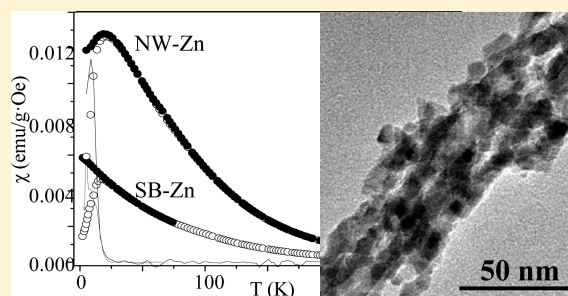
Discussion on the Interparticle Interactions in NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 Nanosized Systems Based on the Matrix Effects in the Magnetic Behavior

M. Virumbrales, R. Sáez-Puche, V. Blanco-Gutiérrez,¹⁰ and M. J. Torralvo-Fernández*

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

S Supporting Information

ABSTRACT: ZnFe_2O_4 and NiFe_2O_4 particles ranging from 5 to 8 nm have been prepared inside the channels of SBA-15 mesoporous material and nanowires were recovered after dissolving the silica matrix. For both ferrite compositions a hardening of the magnetic behavior has been obtained when using the mesoporous matrix. Thanks to the comparison of the magnetic behavior of the nanoparticles when contained and not in the matrix, it was possible to elucidate not only the matrix effect but also the kind of interparticle interactions depending on the ferrite composition. Thus, nickel ferrite particles are characterized by intense dipolar interactions that are responsible for the so high superparamagnetic response and that can be avoided by matrix effects only at high temperatures. On the contrary, the inherent low-intense dipolar interactions of the zinc ferrite system lead it to present lower superparamagnetic moments, and in the case of encapsulated particles, the superparamagnetic behavior would correspond to almost not-interacting particles. In addition, interactions occurring between surface spins of different particles are more visible in zinc ferrite system as consequence of its so low intense dipolar interactions and are prevented thanks to the use of the matrix.



1. INTRODUCTION

The study of finite size effects is one of the most important research lines in materials science that explores the exotic properties exhibited by the solids as consequence of their reduced particle size.^{1–5} As the particle size decreases, the surface/volume ratio increases and therefore physical phenomena occurring at the surface must be taken into account when describing the properties of the solid. Superparamagnetism is an interesting consequence of these finite size effects displayed by magnetic nanoparticles in the T_B (blocking temperature)-ordering temperature range.^{7–9} Below a critical size and for a certain temperature range, the formation of magnetic domain walls is not energetically favorable and therefore the particles are single-domain.^{7,10,11} Such behavior is characterized by high magnetization values, low saturation magnetic fields, and absence of coercivity as a result of a free rotation of the particle magnetic-moment when the thermal energy overcomes the anisotropy energy barrier.^{8,12,13} Particles presenting MFe_2O_4 (M: Ni, Zn) composition with reduced dimensions present promising technological applications to work as ferrofluids,¹⁴ semiconductors,¹⁵ or with biomedical applications.¹⁶ In addition, they result in useful systems to study the particular case of superparamagnetism thanks to their easy preparation and superparamagnetic behavior illustrated in the studied temperature range.^{17,18} $(\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x]\text{O}_4$ materials crystallize with spinel type structure (S. G. $Fd\bar{3}m$) presenting an inversion degree (x) from 0 (normal spinel) to 1 (inverse spinel). While bulk NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4

compounds present inverse and normal spinel structure, respectively, when they are nanosized, they usually present a cation distribution corresponding to the mixed spinel structure with $0 < x < 1$.^{19,20} Depending on the inversion degree, the cation distribution gives rise to a different compensation of the magnetic structure and a different net magnetic moment. In this sense, several works report about the influence of the particle size in the inversion degree of materials crystallizing with mixed spinel structure.^{21,22} It has been found that in addition to a particle size effect in the magnetic behavior of ferrite nanoparticles for temperatures below the blocking one, there are increasing coercive fields and magnetization values when the particle size increases in the single-domain size range.^{23,24} In addition, further investigations found a magnetic behavior dependent on the surrounding medium of the particles. As an illustration, amorphous silica makes ferrite materials behave magnetically harder¹⁷ and porous structures such as sepiolite or faujasite seem to favor the free rotation of the magnetic moment.²⁵ This behavior is governed as well by interparticle interactions⁹ which fall into two types: those happening between surface spins of different particles and observed at low temperature values, and those known as dipole interactions which happen between the magnetic moment of the core of different particles in the superparamagnetic temperature

Received: November 23, 2016

Revised: January 28, 2017

Published: January 29, 2017

range.^{9,26} Recently, some interesting points concerning superparamagnetism have also been pointed out, such as its dependence with the temperature and applied magnetic field.^{27,28}

In this work, we present the magnetic behavior of MFe_2O_4 (M: Ni, Zn) particles contained in SBA-15 type mesoporous material. The tubular channels of SBA-15 prevent the particle aggregation and should minimize the surface and dipolar interactions. Furthermore, the magnetic behavior corresponding to bare nanoparticles forming nanowires was investigated thanks to the dissolution of the SBA-15 matrix, and it was possible to establish for the first time a comparison of the magnetic behavior of ferrite particles when they are contained and not in the mesoporous network of SBA-15.

2. EXPERIMENTAL SECTION

All the chemical reactants were purchased from Aldrich Chemical Inc. and used without further purification.

2.1. Synthesis of SBA-15 Type Mesoporous Matrix.

Mesoporous silica SBA-15 was synthesized using TEOS as a silica source and poly(ethylene oxide)-*block*-poly(propylene oxide)-*block*-poly(ethylene oxide) triblock copolymer (P123) as the structure-directing agent in a TEOS:P123:HCl:H₂O molar ratio of 1:0.017:56:49.^{29,30} In a typical experiment, the triblock copolymer was dissolved in the stoichiometric amount of 2 M HCl aqueous solution under stirring at 35 °C. TEOS was then added into the solution at 60 °C, and afterward the mixture was kept at this temperature for 20 h and aged at 100 °C without stirring for a further 24 h. The solid white product was filtered, washed with ethanol several times, and treated in air at 550 °C for 6 h with a heating rate of 1 °C/min. The obtained sample was called SB.

2.2. Preparation of Ferrite Nanoparticles Encapsulated in the Silica Mesoporous Matrix. Two 0.165 M aqueous solutions containing M(II) nitrate (M: Ni, Zn) were prepared and mixed with a 0.165 M aqueous solutions containing Fe(III) nitrate in a M:Fe molar ratio of 1:2. The final solution was infiltrated in approximately 1.0 g of SB sample with a final volume of 5 mL and the infiltrated materials were kept at room temperature for 24 h and treated afterward at 600 °C for 2 h. After this treatment, ferrite nanoparticles inside the porous network of the matrices were obtained. The samples were called SB-M, where M denotes the divalent cation (Ni, Zn) in the MFe_2O_4 ferrite composition.

2.3. Preparation of Ferrite Nanowires. To consolidate the rows of nanoparticles, the SB-M samples were treated at 500 °C for 5 h and then, 0.5 g of sample was treated with a 2 M NaOH aqueous solution over 8 days. After this treatment, the samples were washed with water up to pH \approx 7, filtered, and dried at room temperature in air. The samples were called NW-M, where M denotes the divalent cation.

2.4. Characterization Techniques. The structural characterization was carried out by X-ray diffraction. To characterize the silica matrices, low angle diffractograms were recorded using a *Panalytical X'Pert PRO MPD* (40 mA, 45 kV) powder diffractometer with Cu K α radiation. The ferrite nanoparticles encapsulated in the silica mesoporous matrices were characterized using a Siemens D-5000 powder diffractometer (25 mA, 35 kV) with Cu K α radiation. Morphological characterization was made by Transmission Electron Microscopy (TEM) employing a JEOL-JEM-2100 microscope working at 200 kV and equipped with a EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) detector for compositional analysis. Textural character-

ization was done by gas adsorption with a surface area analyzer ASAP 2020 from Micromeritics. Prior to the measurements the samples were outgassed at 110 °C and $\approx 1 \times 10^{-3}$ Torr for 3 h. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) eq³¹ was used to calculate the surface area and the mesopore size distributions were calculated using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method for a cylindrical pore model.^{32,33} The magnetic measurements were made in a Quantum Design XL-SQUID magnetometer. Magnetic susceptibility (ZFC, FC) was measured in the temperature range of 2–300 K. After cooling the sample, a 500 Oe magnetic field was applied and the temperature was increased up to room temperature to register the ZFC curve. Then, the sample was cooled in the presence of the applied magnetic field to recorder the FC curve. The magnetization curves were recorded at 5 K and 250 K and magnetic field up to 5 T.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Low angle X-ray diffraction pattern of the silica mesoporous matrix (sample SB) is shown in Figure 1a. The most intense

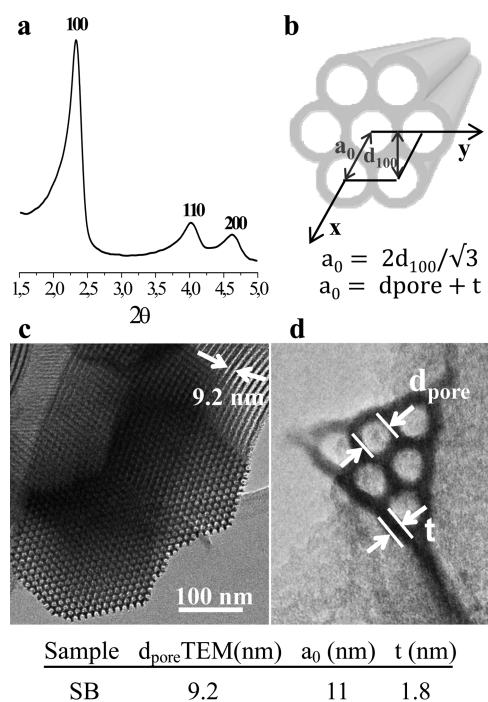


Figure 1. SB matrix: XRD pattern (a), tubular pores (b), and TEM micrographs (c). Pore diameter d_{pore} , thickness t , and the a_0 parameter of the 2D hexagonal cell are indicated.

maximum corresponds to the (100) reflection of the 2D hexagonal network. From the d_{100} spacing, the cell parameter a_0 can be calculated using the expression $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ (Figure 1b). The a_0 value can also be estimated from the thickness (t) of the silica framework and the mesopore diameter estimated from the TEM images (d_{pore} TEM, Figure 1c,d). Due to the small size of the encapsulated nanocrystals and the low ferrite/matrix ratio (discussed below), in the X-ray diffraction patterns of the SB-M samples (not shown) only the reflections corresponding to the matrix can be observed. This fact has already been observed by other authors in several cases.^{25,34} Rows of encased ferrite nanoparticles similar to nanowires can be identified in TEM images of the SB-M samples shown in Figure 2 (magnifications of the HRTEM images are shown in

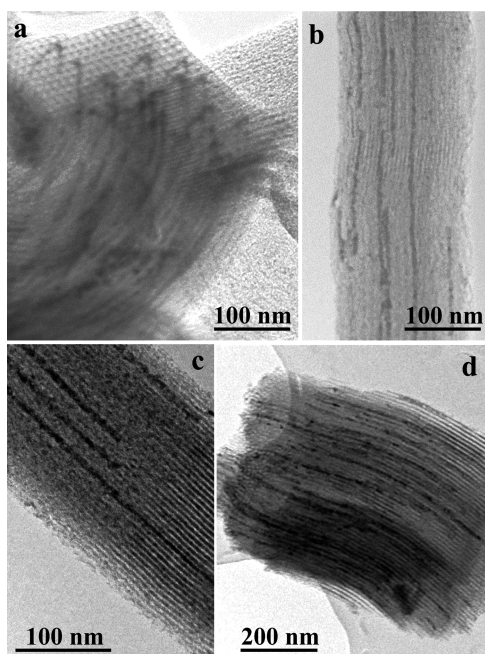


Figure 2. TEM micrographs of SB-Ni (a,b) and SB-Zn (c,d) samples.

Figure S1 of the Supporting Information). Due to the proximity of the particles, it is difficult to estimate from the TEM images their dimension (major dimension) in the direction of the longitudinal channels axis, but in the direction of the channels diameter most of the particles are from 5 to 8 nm in size (minor dimension). Therefore, only some of them completely occupy the cross section of the channel. The ferrite/matrix proportion has been estimated for each sample from EDX analyses, and the values have been included in Table 1 together with the ferrite particle minor dimension (D_{TEM}).

The adsorption–desorption isotherms of SB and SB-M samples (Figure S2a), are type IV with hysteresis loops extending from $P/P_0 \approx 0.45$ up to the high pressures region. For SB-M samples, the pores of the matrix are partially occupied by the particles as it can be elucidated from the quantity adsorbed at any relative pressure which is higher in SB sample than in SB-M composites. The shape of the isotherms, characteristic of the SBA-type materials,³⁵ and the pore size distribution curves (Figure S2b) indicate that the porous structure of the matrix is preserved during the synthesis of the nanoparticles inside the channels. The BET area (S_{BET}), cumulative pore volume (V_p), and channel diameter (d_{pore}) have been calculated for each sample from their corresponding isotherms and the obtained values are collected in Table S1. The nanoparticles contained in the pores create new surface but at the same time offer a partial blocking of the internal surface of the channels. As a result, the S_{BET} and V_p values for SB-M samples are lower than for the empty matrix. However, the pore diameter values obtained from the adsorption measurement are

consistent with the channels diameter estimated from the TEM images (Table in Figure 1 and Table 1).

In Figure 3a are shown the X-ray diffraction diagrams of NW-Ni and NW-Zn samples displaying broad maxima that can

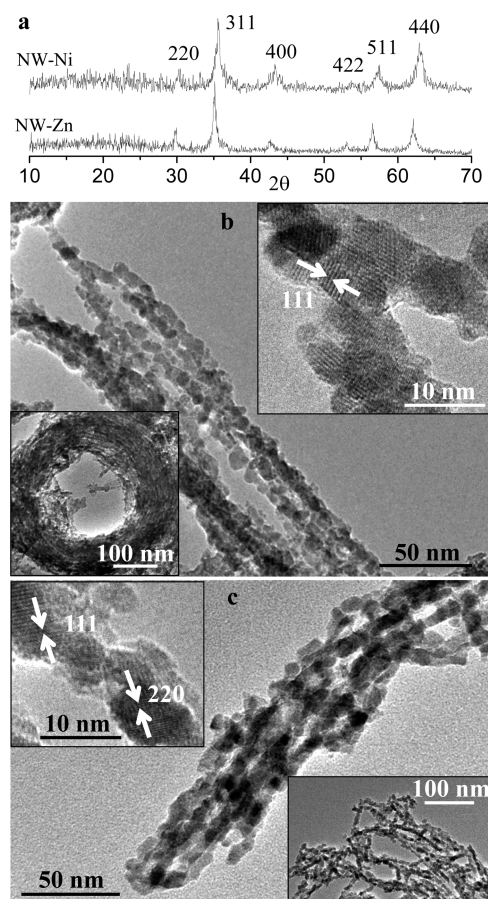


Figure 3. XRD patterns (a) and TEM micrographs of NW-Ni (b) and NW-Zn (c) samples.

be assigned to the main reflections of the spinel-type structure (S. G. $Fd\bar{3}m$). The particle size has been estimated from the Scherrer formula: $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$ where λ corresponds to the $\text{CuK}\alpha$ radiation, and β is the full width at half-maximum for a reflection maximum located at 2θ .³⁶ The obtained values are 9.2 and 10.2 nm for NW-Ni and NW-Zn samples, respectively and are in good agreement with the dimensions estimated from TEM images (see below). Representative TEM images of these samples in Figure 3b,c show nanoparticles rows that in the low magnification images (insets in Figure 3b,c) appear similar to wires. In the high magnification images (inset in Figure 3b,c), planes sequences are observed in the nanoparticles that can be indexed in the cubic spinel cell. In both samples, the particle minor dimension (D_{TEM}) estimated from the images is similar to the values obtained for the particles inside the matrix (Table

Table 1. Particle Minor Dimension, Ferrite Content, and Magnetic Parameters for the Samples

sample	D_{TEM} (nm)	ferrite%	T_B (K)	$H_{c,SK}$ (Oe)	M_s (μB)	K (erg/cm ³)	H_K (Oe)	V (nm ³)
SB-Ni	5–8	17	108.0	620	0.71	8.07×10^5	17835	469
SB-Zn	5–8	15	16.5	680	0.89	8.69×10^5	15766	67
NW-Ni	5–8	100	150.0–250.0	455	1.08	2.91×10^5	4215	2292–3820
NW-Zn	5–8	100	21.0	330	1.20	3.72×10^5	5005	205

1). However, the major dimension of the particles ranges from 5 to 15 nm in both samples. It is possible that the soldering of encased particles in the channels axis direction has taken place during the thermal treatment at 500 °C.

In the magnetic study of the samples, the ferrite/matrix mass ratio deduced from EDX analyses has been taken into account, so the registered data correspond to the ferrite systems. Different magnetic parameters have been calculated from the corresponding analyses, as it is explained along the text, and the obtained values are collected in Table 1.

Magnetization curves measured at 5 and 250 K are depicted in Figure 4 for all the samples. The coercive field (H_C) values

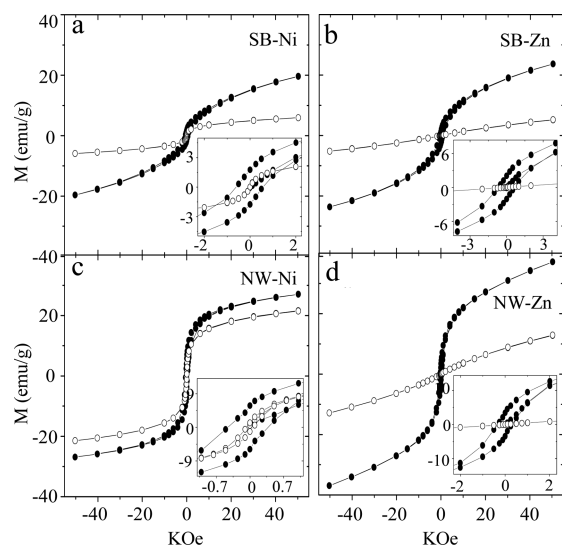


Figure 4. Magnetization curves measured at 5 (●) and 250 K (○) corresponding to the different samples. A magnification of each graph is shown in the insets.

extracted from the $M(H)$ curves measured at 5 K are collected in the Table 1 together with the magnetization to saturation (M_S) and anisotropy constant (K). The K and M_S values have been obtained after fitting the data of the $M(H)$ curves at 5 K in the high applied magnetic field region to the approach to saturation law (eq 1):⁹

$$M(T) = M_S \left(1 - \frac{a}{\sqrt{H}} - \frac{b}{H^2} \right) + cHb = \frac{8}{105} \frac{K^2}{M_S^2} \quad (1)$$

where a is a constant and c corresponds to the magnetic susceptibility for such magnetic field region. The obtained values are collected in the Table 1 together with those corresponding to the anisotropy field (H_K) that reflects the intrinsic magnetic hardness of the material with cubic symmetry, and that can be obtained from eq 2:³⁷

$$H_K = \frac{2K}{M_S} \quad (2)$$

Higher H_K values are obtained for particles contained in the porous structure revealing a hardening of the magnetic material.²⁷ This fact can be related to the matrix effect that implies both, an increment of the surface anisotropy and a decreasing of the dipolar interactions as it has been observed for other composite materials.¹⁷ According to this, encased particles also present higher H_C and K values (see Table 1). The M_S value is lower in both cases of encapsulated particles

and while SB-Ni presents a lower value than the corresponding bulk material, in the case of SB-Zn it is higher. The lower value for Ni ferrite can be attributed to the presence of a surface layer of disordered spins that do not align with the applied magnetic field¹⁷ and whose thickness should be increased by the stress imposed by the mesoporous silica matrix. For Zn ferrite, the higher M_S value comparing with the bulk material can arise for a nonzero inversion degree, according to the small particle size, that increases the amount of coupled moment carriers. Higher magnetization values are observed in the case of ferrite particles forming nanowires, probably as a consequence of lower surface anisotropy and more favored dipolar interactions. When comparing the $M(H)$ curves of NW-Ni and NW-Zn with those corresponding to SB-Ni and SB-Zn, a more important matrix effect in the thickness of the surface layer can be deduced for the nickel ferrite composition (lower magnetization values and nonsaturated curve). In this sense, a doubling of the thickness of the surface layer has been observed in nickel ferrite particles embedded in silica matrix.¹⁷ The matrix effect lowering the magnetic response of the material, is also reflected in the superparamagnetic behavior of nickel ferrite particles contained in the SBA-15 structure, as it is deduced when comparing the $M(H)$ curves measured at 250 K (superparamagnetic regime) of both NW-Ni and SB-Ni samples. In addition, the almost saturated $M(H)$ curve at 250 K corresponding to SB-Ni sample, indicates that the effect of the matrix in increasing the surface disordered layer should be lower at this temperature. When it comes to zinc ferrite composition, a curve with a high paramagnetic contribution is observed for such temperature, in both encased and bare particles.

Magnetic susceptibility corresponding to nanoparticles contained in the mesoporous structure and forming nanowires, is depicted in Figure 5 together with the corresponding energy barrier distribution obtained from $-d(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/dT$.^{6,38}

The blocking temperature values extracted from the ZFC maximum are collected in Table 1 for all cases. The blocking temperature can be expressed as follows (eq 3) for a measuring time of 100 s:^{8,39}

$$T_B = \frac{U}{25\kappa_B} \quad U = KV \left(1 - \frac{H}{H_K} \right)^2 \quad (3)$$

where H is the applied magnetic field, and κ_B the Boltzmann constant. Higher T_B values have been observed in the case of the nickel ferrite composition. Taking into account the similar K and H_K parameters for both compositions (see Table 1), the higher observed value in the case of the nickel ferrite, encased and nonencased particles, may be ascribed to a larger effective magnetic volume (V) evidencing a larger number of interacting dipolar moments in this case. The broader ZFC maxima shown by the nickel ferrite samples are also indicative of more intense dipolar interactions for this ferrite composition. In this sense, a lower T_B value is observed for SB-Ni and SB-Zn samples since a minimization of the dipolar interactions is reached when the particles are inside the matrix. According to this, a lower magnetic susceptibility is observed when both nickel ferrite and zinc ferrite particles are contained in the matrix as consequence of the minimization of the dipolar interactions. It is worth underlying that the matrix achieves almost a double effect in minimizing these interactions in the case of nickel ferrite (lower susceptibility values with respect to NW-Ni than in the case of SB-Zn with respect to NW-Zn). This result, together with the

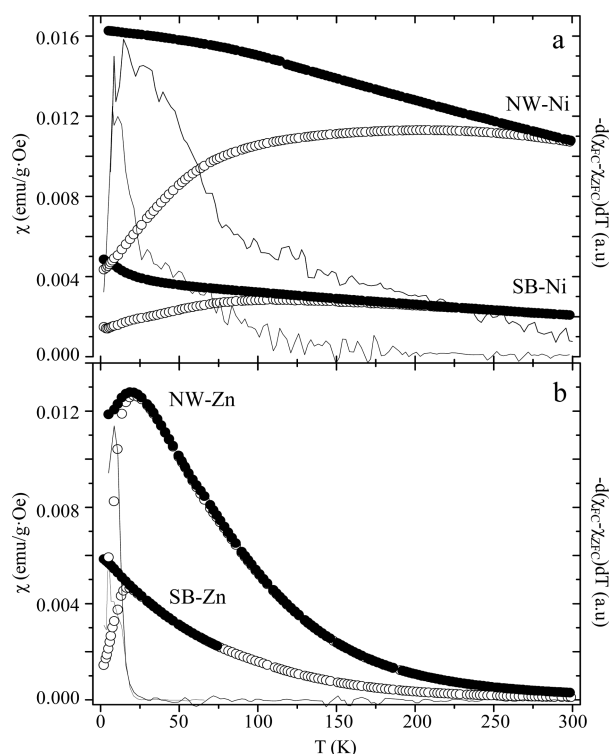


Figure 5. ZFC (O) and FC (●) susceptibility curves, measured at 500 Oe corresponding to the different samples. It is represented as well the $-d(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/dT$ curves (solid line) for each sample.

fact that a narrower ZFC maximum is observed in the zinc ferrite samples, supports the idea that intense dipolar interactions is an intrinsic characteristic of the nickel ferrite system.

In this context, the $-d(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/dT$ curves shown in Figure 5, offer some useful information. The width of this curve is directly related with the anisotropy barriers (KV) distribution,^{6,38} so when it reaches a constant value close to zero, it is evident that the thermal energy has overcome all the anisotropy barriers. Broader maxima can be observed for the nickel ferrite composition which is probably due to more intense dipolar interactions that lead to a broader distribution of the effective magnetic volume (V) with the temperature. According to this, a narrower maximum is observed for nickel ferrite particles encased in the porous structure of SBA-15 thus, revealing the role of the matrix in minimizing the dipolar interactions. In the case of bare nickel ferrite particles forming nanowires, even at 300 K, not all the anisotropy barriers have been overcome (see curves in Figure 5a). The depicted curves for the zinc ferrite particles indicate a similar maximum for both bare and encased particles evidencing that the dipolar interactions are not so important in this ferrite system.

However, it can be observed for both SB-Ni and SB-Zn, an upturn of the FC curve when decreasing the temperature from the T_B , confirming the effectiveness of the mesoporous structure in minimizing the surface spin interactions for such particle sizes, as it has already been suggested for other composites.²⁵ A balance of two energy components must be considered when describing the superparamagnetic phenomenon: the potential magnetic energy ($\mu \cdot H$, where μ is the magnetic moment) associated with the applied magnetic field that tends to align the particles moment, and the thermal energy ($\kappa_B T$) that opposes the magnetic ordering and increases

with the increment of the temperature. Thus, when decreasing the temperature in the presence of an applied magnetic field, more particles moments contribute to the total magnetization of the sample obtaining the highest value for the lowest temperature. However, when the surface spin interactions between ferrite particles are important (as in the case of nonencased particles), they prevent the particle moment from rotating in the applied magnetic field direction, thus lowering the total magnetization at low temperature. In addition, the more important the dipolar interactions are, the less visible the effect of the surface spin interaction becomes. This is related with the trend drawn by the FC curve for each composition in Figure 5. While dipolar interactions are significant in the case of nickel ferrite (broad ZFC maximum), they seem to be less important in the case of zinc ferrite composition. Then, for this ferrite system, the surface spin interactions have a drastic effect in the total magnetization at low temperatures and a decreasing value of the FC susceptibility is observed for bare particles forming nanowires.

The inverse of the susceptibility has been represented for SB-Ni and SB-Zn samples in Figure 6(a,b, respectively). The

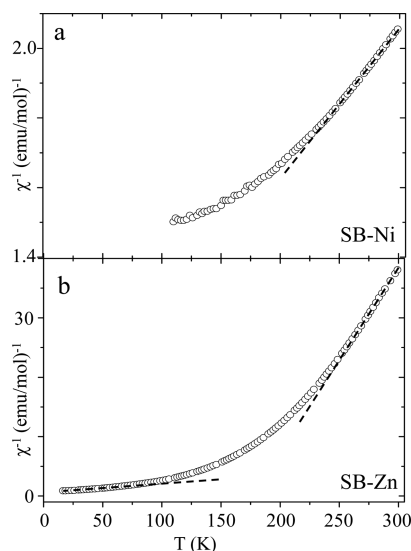


Figure 6. Inverse of susceptibility vs temperature corresponding to ferrite particles encased in SBA-15 matrix. Dash lines mark the data for which a good Curie–Weiss law fitting is obtained.

magnetic behavior of the material can be evaluated from this graph, revealing an effective magnetic moment dependent on the temperature when a nonlinear tendency is drawn by the curve (as it has been observed for NW-Ni and NW-Zn samples, curves not shown). In the case of nickel ferrite particles contained in SBA-15, for temperature values lower than 225 K, the observed curve (Figure 6a) is in agreement with the presence of dipolar interactions whose intensity evolves with the temperature leading to a variable effective superparamagnetic moment. An effective magnetic volume corresponding to a sphere of 9 nm of diameter has been calculated from eq 3 for the SB-Ni sample which may correspond, taking into account the surface disordered layer, to almost three interacting particles. However, the linear tendency observed in the 225–300 K temperature range can be fitted to the Curie–Weiss law obtaining an effective magnetic moment of $44 \mu_B$ whose magnitude is in accordance with the superparamagnetic regime.⁴⁰ In addition, the $-d(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/dT$ curve (Figure

5a) reveals for this case that all the anisotropy barriers are overcome for a temperature value around 200 K. Thus, the observed magnetic response for such temperature ranges would correspond to the reversal of one or two-interacting particle moments. In the case of zinc ferrite, the linear trend drawn by the graph in the 225–300 K temperature region can be fitted to the Curie–Weiss law obtaining an effective magnetic moment of $5.8 \mu_B$ which is consistent with the theoretical one $5.91 \mu_B$ corresponding to a Fe^{3+} (d^5) and calculated from $\mu = 2\sqrt{S(S+1)}$ considering the spin only contribution.⁹ A good fitting to the Curie–Weiss law is also observed in the 30–50 superparamagnetic temperature range leading to an effective magnetic moment of $23 \mu_B$. An effective magnetic volume of 5 nm has been calculated from eq 3 which is lower than that corresponding to a particle observed by TEM. This may be understood taking into account the importance of the surface spin layer in this temperature range that may lower the total magnetization of the particle. Thus, the curve drawn by the inverse of susceptibility vs temperature is related with the superparamagnetic to paramagnetic transition with an ordering temperature around 150 K, which may correspond to the change of slope.⁹ This implies that, from this temperature, thermal energy starts to destroy the internal magnetic ordering of the zinc ferrite sample with a subsequent more important paramagnetic contribution with the temperature in the global behavior of the sample.⁹ This is in agreement with the $M(H)$ curve measured at 250 K that illustrates a high paramagnetic contribution (see Figure 4). Some interesting information can be extracted when comparing the inverse of susceptibility curves of SB-Zn and SB-Ni samples. According to more intense dipolar interactions in the nickel ferrite system, the matrix is only able to completely avoid them for temperatures higher than 225 K so the magnetic response of the material for this temperature range may correspond to the rotation of one or two particle moments. However, in the case of the zinc ferrite system, characterized by nonintense dipolar interactions, the matrix avoids this kind of interaction even at low temperature.

The superparamagnetic moment dependence with the temperature is depicted in Figure 7 for ferrite particles forming nanowires (NW-Ni and NW-Zn samples), and it has been calculated from the following expression:⁹

$$\mu_{\text{SP}}(\mu_B)(T) = \frac{3\kappa_B}{M_S\mu_B} \left[\frac{d(1/\chi)}{dT} \right]^{-1} \quad (4)$$

Higher superparamagnetic moments are found for particles forming nanowires as it can be deduced by comparison of the curves depicted in Figure 7 with those values of 44 and $23 \mu_B$ obtained for SB-Ni and SB-Zn samples, respectively. This is in accordance with the lower H_K values and higher effective magnetic volume (see Table 1) that indicate more intense dipolar interactions when the particles are nonencased in the mesoporous structure. Taking into account the similar M_S values for both compositions, the higher values observed in the case of nickel ferrite may be related to a larger number of interacting dipolar moments in agreement with its higher effective magnetic volume (see Table 1). Also, the superparamagnetic moment dependence with the temperature presents a broader maximum in the case of nickel ferrite particles revealing that dipolar interactions are important in a broader temperature range than in the case of zinc ferrite particles.

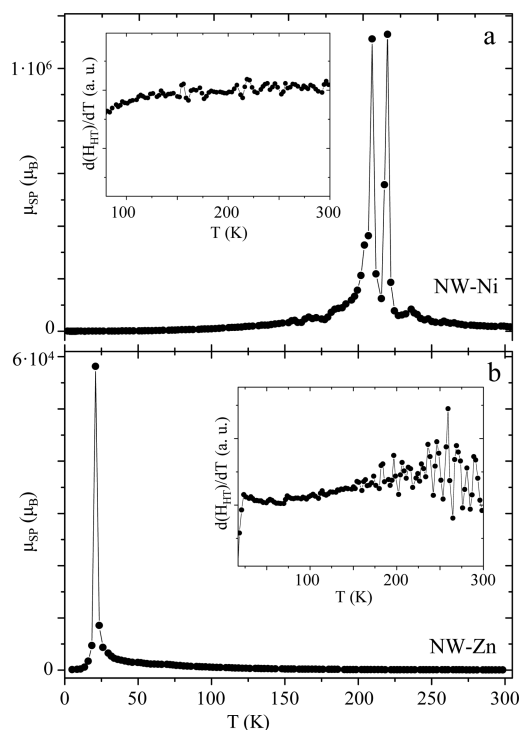


Figure 7. Dependence of the superparamagnetic moment with the temperature corresponding to bare ferrite particles forming nanowires. The dependence of the derivative of the H_{HT} parameter with the temperature is represented in the inset for each sample.

Recently,^{27,28} the representation of the magnetic saturation field vs the temperature obtained from eq 4:³⁷

$$H_{\text{HT}} = \frac{\kappa_B T}{\mu_{\text{HT}}} \quad (5)$$

where μ_{HT} is the effective magnetic moment in the superparamagnetic temperature range, results in a good tool for evaluating the superparamagnetic to paramagnetic transition as its derivative dH_{HT}/dT shows a clear evolution of H_{HT} with temperature depending on the magnetic regime. The dH_{HT}/dT graphs are depicted in insets in Figure 7 for both cases. In the case of zinc ferrite particles, a different variation is observed for temperatures higher than 150 K in accordance with a different magnetic behavior that corresponds to the paramagnetic one. This would be consistent with the superparamagnetic to paramagnetic transition observed in the inverse of susceptibility shown in Figure 6b.

4. CONCLUSIONS

ZnFe_2O_4 and NiFe_2O_4 particles ranging from 5 to 8 nm have been prepared inside the channels of SBA-15 mesoporous structure. After dissolving the silica matrix, it was possible to recover the ferrite nanowires and to study their magnetic behavior. Thanks to this, it was possible to establish the matrix effect by comparison of the magnetic behavior of the particles when they are encased and not in the mesoporous structure. Different superparamagnetic behavior has been observed for zinc ferrite and nickel ferrite samples mainly caused by dipolar interactions with different intensity. The employment of the matrix allows clarification of this difference. The several observed effects of the SBA-15 mesoporous structure on the

magnetic behavior of the two ferrite systems are collected below, as it:

—minimizes the surface spin interactions that occur at low temperature values and that are only observable in the case of zinc ferrite since it does not present so intense dipolar interactions. Therefore, encased zinc ferrite particles display an increasing FC curve when decreasing the temperature from the T_B ;

—increases the surface anisotropy of the encased particles becoming magnetically harder with higher H_K values and coercive fields; and

—minimizes the dipolar interactions resulting in a lowering of the magnetization (lower susceptibility values) and the blocking temperature. Also, narrower maxima of the ZFC and $-d(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/dT$ curves are observed and the effective superparamagnetic moment is independent with the temperature, that is, the magnetic behavior corresponds to the reversal of few particles moments. While this occurs in all the superparamagnetic temperature range in the case of zinc ferrite (from 30 to 50 K), for nickel ferrite samples it is only observable at temperatures higher than 225 K within the superparamagnetic regime, in accordance with their very intense dipolar interactions that are only minimized at high temperatures.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11801.

HRTEM micrographs of SB-Ni and SB-Zn samples. Adsorption–desorption isotherms and cumulative pore volume and pore size distribution of the samples. The BET area (S_{BET}), cumulative pore volume (V_P), and channel diameter (d_{pore}) values are collected in a table (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: torralvo@quim.ucm.es (M.J.T.-F.).

ORCID

V. Blanco-Gutiérrez: 0000-0002-0619-389X

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Ministerio de Ciencia e Innovación for financial support under project MAT2013-44964-R. The authors also thank Centro de Microscopía Electrónica and CAI de Difracción de Rayos X and CAI de Técnicas Físicas at UCM University for the technical assistance.

■ REFERENCES

- (1) Benetou, M. I.; Bouillard, J.-S.; Segovia, P.; Dickson, W.; Thomsen, B. C.; Bayvel, P.; Bayvel, Zayats, A. V. Boundary effects in finite size plasmonic crystals: focusing and routing of plasmonic beams for optical communications. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 444001.
- (2) De Baubigny, J. D.; Fabié, L.; Delmas, M.; Aimé, J. P.; Legros, M.; Ondarachu, T. Shape and Effective Spring Constant of Liquid Interfaces Probed at the Nanometer Scale: Finite Size Effects. *Langmuir* **2015**, *31*, 9790–9798.
- (3) Da Silva, J. P. O.; Oliveira, M. J. T.; Lanceros-Mendez, S.; Nogueira, F. Finite-Size Effects in the Absorption Spectra of a Single-Wall Carbon Nanotube. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 18268–18274.
- (4) Yao, H.; Ishikawa, Y. Finite Size Effect on Magneto-Optical Responses of Chemically Modified Fe₃O₄ Nanoparticles Studied by MCD Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13224–13230.
- (5) Guidi, T.; Gillon, B.; Mason, S. A.; Garlatti, E.; Carretta, S.; Santini, P.; Stunault, A.; Caciuffo, R.; van Slageren, J.; Klemke, B.; et al. Direct observation of finite size effects in chains of antiferromagnetically coupled spins. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7061.
- (6) Bruvera, I. J.; Mendoza Zélis, P.; Calatayud, M. P.; Goya, G. F.; Sánchez, F. H. Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 184304.
- (7) Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222–1244.
- (8) Knobel, M.; Nunes, W. C.; Socolovsky, L. M.; De Biasi, E.; Vargas, J. M.; Denardin, J. C. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 2836–2857.
- (9) Blanco-Gutiérrez, V.; Saez-Puche, R.; Torralvo-Fernandez, M. J. Superparamagnetism and interparticle interactions in ZnFe₂O₄ nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2992–3003.
- (10) Bean, C. P.; Livingston, J. D. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* **1959**, *30*, S120.
- (11) Leslie-Pelecky, D. L.; Rieke, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1770–1783.
- (12) Tartaj, P. Nanomagnets-From fundamental physics to biomedicine. *Curr. Nanosci.* **2006**, *2*, 43–53.
- (13) Bandyopadhyay, M.; Dattagupta, S. Memory in nanomagnetic systems: Superparamagnetism versus spin-glass behavior. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74*, 214410.
- (14) Mamedov, T. N.; Andrievskii, D. S.; Balasoiu, M.; Gritsaj, K. I.; Duginov, V. N.; Getalov, A. L.; Komarov, E. N.; Kotov, S. A.; Moroslip, A. E.; Pavlova, I. L.; et al. Magnetic properties investigation of a ferrofluid with cobalt ferrite nanoparticles using polarized muons. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2015**, *17*, 1086–1091.
- (15) Sun, L.; Zhang, R.; Wang, Z.; Ju, L.; Cao, E.; Zhang, Y. Structural, dielectric and magnetic properties of NiFe₂O₄ prepared via sol-gel auto-combustion method. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *421*, 65–70.
- (16) Singh, R. K.; Kim, T. H.; Patel, K. D.; Knowles, J. C.; Kim, H. W. Biocompatible magnetite nanoparticles with varying silica-coating layer for use in biomedicine: Physicochemical and magnetic properties, and cellular compatibility. *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **2012**, *100A*, 1734–1742.
- (17) Blanco-Gutiérrez, V.; Virumbrales, M.; Saez-Puche, R.; Torralvo-Fernandez, M. J. Superparamagnetic behavior of MFe₂O₄ nanoparticles and MFe₂O₄/SiO₂ composites (M: Co, Ni). *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20927–20935.
- (18) Blanco-Gutiérrez, V.; Torralvo, M. J.; Sáez-Puche, R.; Bonville, P. Magnetic properties of solvothermally synthesized ZnFe₂O₄ nanoparticles. *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *200*, 072013.
- (19) Chkoundali, S.; Ammar, S.; Jouini, N.; Fiévet, F.; Molinié, P.; Danot, M.; Villain, F.; Grenèche, J.-M. Nickel ferrite nanoparticles: elaboration in polyol medium via hydrolysis, and magnetic properties. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 4357–4372.
- (20) Ammar, S.; Jouini, N.; Fiévet, F.; Stephan, O.; Marhic, C.; Richard, M.; Villain, F.; Cartier Dit Moulin, C.; Brice, S.; Saintavit, P. Influence of the synthesis parameters on the cationic distribution of ZnFe₂O₄ nanoparticles obtained by forced hydrolysis in polyol medium. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *345–346*, 658–662.
- (21) Jacob, J.; Khadar, M. A. Investigation of mixed spinel structure of nanostructured nickel ferrite. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 114310.
- (22) Chen, Q.; Zhang, Z. J. Size-dependent superparamagnetic properties of MgFe₂O₄ spinel ferrite nanocrystallites. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3156–3158.

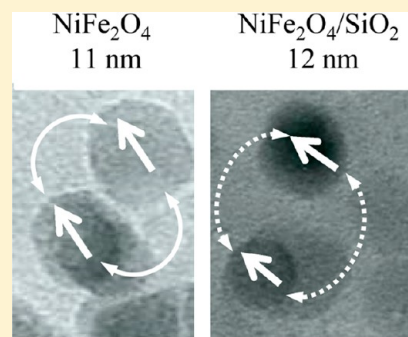
- (23) Vázquez-Vázquez, C.; López-Quintela, M. A.; Buján-Núñez, M. C.; Rivas, J. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 1663–1676.
- (24) Cannas, C.; Musinu, A.; Piccaluga, G.; Fiorani, D.; Peddis, D.; Rasmussen, H. K.; Mørup, S. Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 164714.
- (25) Blanco-Gutiérrez, V.; Urones-Garrote, E.; Torralvo-Fernández, M. J.; Sáez-Puche, R. ZnFe₂O₄ nanoparticles: Different magnetic behavior when they are hosted in porous structures. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6130–6137.
- (26) Moya, C.; Iglesias, Ó.; Batlle, X.; Labarta, A. Quantification of Dipolar Interactions in Fe₃-xO₄ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24142–24148.
- (27) Blanco-Gutiérrez, V.; Climent-Pascual, E.; Sáez-Puche, R.; Torralvo-Fernández, M. J. Temperature dependence of superparamagnetism in CoFe₂O₄ nanoparticles and CoFe₂O₄/SiO₂ nanocomposites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 9186–9193.
- (28) Blanco-Gutiérrez, V.; Torralvo-Fernández, M. J.; Saez-Puche, R. Innovative study of superparamagnetism in 3 nm CoFe₂O₄ particles. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 87995–88000.
- (29) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- (30) Morere, J.; Tenorio, M. J.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R.; Cabañas, A. Deposition of Pd into mesoporous silica SBA-15 using supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *56*, 213–222.
- (31) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- (32) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- (33) Broekhoff, J. C. P.; De Boer, J. H. Studies on Pore Systems in Catalysts: XII. Pore Distributions from the Desorption Branch of a Nitrogen Sorption Isotherm in the Case of Cylindrical Pores A. An Analysis of the Capillary Evaporation Process. *J. Catal.* **1968**, *10*, 368–376.
- (34) Chen, J.; Feng, Z.; Ying, P.; Li, C. ZnO clusters encapsulated inside micropores of zeolites studied by UV Raman and laser-induced luminescence spectroscopies. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12669–12676.
- (35) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H.; Ryoo, R. Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1961–1968.
- (36) Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978–982.
- (37) Gubin, S. P.; Koksharov, Y. A.; Khomutov, G. B.; Yurkov, G. Y. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 489–520.
- (38) Sankar, S.; Dender, D.; Borchers, J. A.; Smith, D. J.; Erwin, R. W.; Kline, S. R.; Berkowitz, A. E. Magnetic correlations in non-percolated Co-SiO₂ granular films. *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *221*, 1–9.
- (39) Zheng, R. K.; Gu, H.; Xu, B.; Zhang, X. X. The origin of the non-monotonic field dependence of the blocking temperature in magnetic nanoparticles. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, S905–S910.
- (40) Goya, G. F.; Leite, E. R. Ferrimagnetism and spin canting of Zn₅Fe₂O₄ nanoparticles embedded in ZnO matrix. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, 641–651.

Superparamagnetic Behavior of MFe_2O_4 Nanoparticles and $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Composites (M: Co, Ni).

V. Blanco-Gutierrez, M. Virumbrales, R. Saez-Puche,* and Maria J. Torralvo-Fernandez

Departamento Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

ABSTRACT: Two kinds of nanosized ferrite systems have been prepared: MFe_2O_4 nanoparticles and $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (M: Co, Ni) nanocomposites with different ferrite particle sizes. Magnetic measurements have been done for both ferrite systems in the 5–700 K temperature range, and the silica matrix effect on the magnetic behavior has been studied. Whereas CoFe_2O_4 samples are characterized by high anisotropy values, NiFe_2O_4 particles seem to be magnetically soft, which may favor the dipolar interactions. The silica matrix avoids all kinds of particle interactions that modify the magnetic behavior. Therefore, in 2–5 nm embedded Co-ferrite particles, a decreasing H_C value with the increasing particle size is not observed. This almost constant H_C value indicates that interactions between surface spins of different particles are absent for this particle size range. In the case of Ni-ferrite particles, the dipolar interactions between bulk particle moments are minimized due to the presence of the SiO_2 matrix.



INTRODUCTION

Nanotechnology is one of the most explored scientific fields regarding materials with new physical and chemical properties. The new behavior that nanomaterials present is a consequence of the finite size effects that occur in particles with dimensions up to 100 nm.^{1–3} Magnetic nanoparticles illustrate the phenomenon of superparamagnetism^{4–6} that takes place in a temperature range between the blocking temperature (T_B) and the order temperature (T_O) and consists of exhibiting high magnetization values, low saturation magnetic fields, and absence of coercivity. The new properties found in superparamagnetic nanomaterials make them promising candidates to be applied in several technological fields, such as ferrofluids, or biomedicine.^{7–9} Nanosized ferrites MFe_2O_4 are one of the most investigated magnetic materials that crystallize with a spinel-type structure¹⁰ (S. G. $Fd\bar{3}m$) in which the O^{2-} ions are arranged in a cubic close packing being 1/8 of tetrahedral (A) and 1/2 of octahedral (B) sites occupied. Because of the common softening of the lattice vibration in the nanometric range,¹¹ the cell parameter becomes larger and it is possible to obtain a different cation distribution between the tetrahedral and octahedral sites. For instance, when CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 particles are obtained in the microscopic range, they present an inverse spinel structure $(\text{Fe})[\text{MFe}]\text{O}_4$ (M: Co, Ni), where () and [] mean A and B sites, respectively. However, when these particles are synthesized in the nanometric range, they present a mixed-spinel structure $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)[\text{Fe}_{1+x}\text{M}_{1-x}]\text{O}_4$ ($0 < x < 1$),^{12,13} where x is the so-called inversion degree that indicates the cation distribution in the spinel structure. As the magnetic behavior is a consequence of the compensation of the magnetic sublattices with different net magnetic moments, the x parameter determines the magnetic properties of the material. Thus, although both microparticles and nanoparticles of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 compounds present an internal

ferrimagnetic ordering, the net magnetic moment for each scale is different. This is due to a different cation distribution that implies a different magnetic sublattices compensation. In addition, recent studies concerning magnetic nanoparticles indicate that the magnetic behavior is modified by the interparticle interactions.^{14,15} They seem to affect the effective anisotropy of the system, making the material magnetically harder or softer depending on whether the anisotropy gets increased or decreased, respectively.

Nowadays, the nanochemistry focuses all of its efforts on developing effective synthesis methods to prepare nanoparticles with controlled sizes and shapes. The most known chemical strategies comprise the coprecipitation,¹⁶ mechanosynthesis,¹⁷ or employment of microemulsions.¹⁸ The solvothermal method seems to be one of the most advantageous due to its simplicity, and employment of mild experimental conditions.^{19–21} Furthermore, it offers the possibility to deal with a large number of experimental parameters.

On the other hand, one of the most pursued aims of the nanochemistry is to preclude nanoparticles from aggregating as it constitutes a serious problem when these solids are intended to be technologically employed. Some effective solutions have been already investigated, such as covering the particles with organic molecules²² or preparing them encased in several organic or inorganic matrixes.²³ It has been already found that a straightforward way to avoid the particle agglomeration is to obtain them dispersed in a silica matrix that can be in situ prepared by sol–gel reactions.²⁴ Moreover, the employment of host-guest structures opens a new investigation field as the magnetic behavior of the entrapped nanoparticles is modified

Received: May 28, 2013

Revised: September 11, 2013

Published: September 13, 2013



by the presence of a surrounding structure. Thus, in recent studies,²⁵ it has been observed that, in the case of ZnFe_2O_4 nanoparticles encased in structures with crystal porosity, such as faujasite and sepiolite, the nanoparticles are able to rotate and accompany the reversal of their magnetic moment when the thermal energy overcomes the anisotropy barrier even with an external magnetic field. On the contrary, ZnFe_2O_4 nanoparticles embedded in amorphous silica show a magnetic hardness as a consequence of the mechanical stress imposed by the silica matrix.²⁴

In this work, MFe_2O_4 (M: Co, Ni) nanoparticles have been prepared by the solvothermal method, modifying the synthesis parameters in order to obtain particles with different sizes. Furthermore, particles with similar sizes have been also prepared embedded in amorphous silica. The different roles that the matrix plays in the magnetic behavior of the embedded nanoparticles depending on the M^{2+} cation has been studied.

■ EXPERIMENTAL SECTION

MFe_2O_4 (M: Co, Ni) Nanoparticles. All chemical reactants were purchased from Aldrich Chemical Inc. and used without further purification. MFe_2O_4 nanoparticles were prepared by the solvothermal method following the details previously explained^{14,15} and using metal nitrates as ferrite precursors. Stoichiometric amounts of the precursors were dissolved in ethylene glycol or water to add later KOH until reaching pH = 11. The obtained mixture was transferred into an autoclave to be solvothermally treated. The synthesis parameters, such as solvent, nitrate concentration, KOH molarity, treatment temperature, and time, were modified in order to obtain particles with different sizes and crystal chemistry. The synthesis parameters are collected in Table 1. In the case of the samples prepared with ethylene glycol, we employed a 10^{-5} mol/mL nitrate concentration and 10^{-4} mol/mL in the case of the samples prepared with water.

The samples were labeled with the ferrite cation, followed by the particle size (in nm) that was estimated from the TEM images.

Table 1. Experimental Parameters To Obtain CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 Nanoparticles of Different Sizes

sample	Sv ^a	KOH (M)	T (°C)	t (h)
Co3	EG	0.5	180	2
Co4	EG	0.5	160	18
Co5	EG	0.5	180	24
Co6	EG	0.5	165	18
Co7	EG	2.0	200	18
Co8	EG	2.0	200	48
Co9	EG	0.5	200	18
Co11	EG	0.5	200	168
Co12	W	2.0	200	70
Co15	W	0.5	200	19
Co16	W	2.0	200	168
Ni2	EG	0.5	180	3
Ni3	EG	6.0	200	3
Ni6	EG	2.0	200	12
Ni7	EG	2.0	200	48
Ni9	EG	0.5	220	48
Ni12	EG	0.5	200	92

^aSv: solvent; EG: ethylene glycol; W: water.

$\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (M: Co, Ni) Nanocomposites. Samples of embedded nanoparticles were prepared in a 30/70 ferrite/silica weight ratio by dissolving stoichiometric amounts of metal nitrates in ethanol and adding later distilled water and tetraethylorthosilicate (TEOS) in a molar ratio of TEOS/EtOH/ H_2O of 1:4:11.67.²⁴ During a gelling period of 4 days, the precursor of SiO_2 (TEOS) polymerizes to give a solid silica network in which the metal nitrates are distributed. Different portions of the gel were subjected to thermal treatments in air atmosphere ranging from 500 to 1000 °C with a heating rate of 10 °C/min, for different periods of time, as it is indicated in Table 2. After these thermal treatments, the ferrite particles

Table 2. Experimental Parameters To Obtain $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Nanocomposites of Different Ferrite Particle Sizes

sample	T (°C)	t (h)
CoM2	600	12
CoM5	700	12
CoM7	800	12
CoM7.5	850	18
CoM8	900	12
CoM10	950	18
CoM12	1000	48
CoM17	1000	96
NiM4	700	6
NiM5	700	12
NiM7	800	12
NiM9	900	12
NiM12	1000	48
NiM14	1000	96
NiM17	1000	120

with different sizes were obtained embedded in the silica matrix. The samples were labeled with the ferrite cation, followed by M referring to the matrix, and by the particle size (in nm) that was estimated from the TEM images.

Characterization Techniques. The structural characterization was carried out by X-ray powder diffraction employing a Siemens D-5000 diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation, and the microstructural characterization was done by transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL-2000FX microscope working at 200 kV. Magnetic measurements were done in a Superconducting Quantum Interference Device XL-SQUID magnetometer in the temperature range of 4–700 K up to 5 T. Magnetic susceptibility was measured after cooling the sample at 5 K in zero-field cooling (ZFC), whereas, in the case of field-cooling measurements (FC), the sample was cooled in the presence of a 500 Oe field down to 5 K. In the case of high-temperature magnetic susceptibility measurements, the sample was cooled at 300 K in the ZFC process.

■ RESULTS AND DISCUSSION

X-ray diffraction patterns corresponding to the Co-ferrite and Ni-ferrite nanoparticles embedded in amorphous SiO_2 and without matrix are shown in Figures 1 and 2, respectively. All the samples crystallize with the spinel-type structure whose hkl reflection maxima are indicated in Figures 1a and 2a. In the case of the ferrite/ SiO_2 nanocomposites, the broad diffraction maximum appearing at $20^\circ 2\theta$ corresponds to the amorphous silica. It can be seen for Co-ferrite and Ni-ferrite samples that a

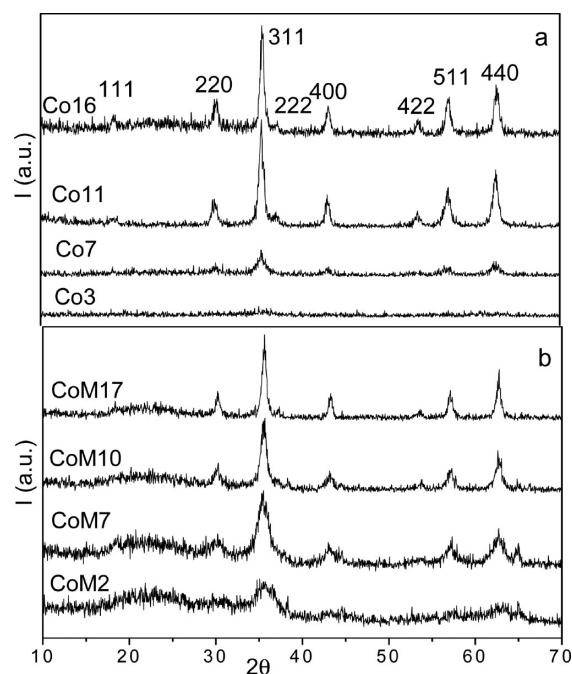


Figure 1. X-ray diffraction patterns corresponding to CoFe_2O_4 nanoparticles obtained by the solvothermal method (a) and embedded in SiO_2 matrix (b).

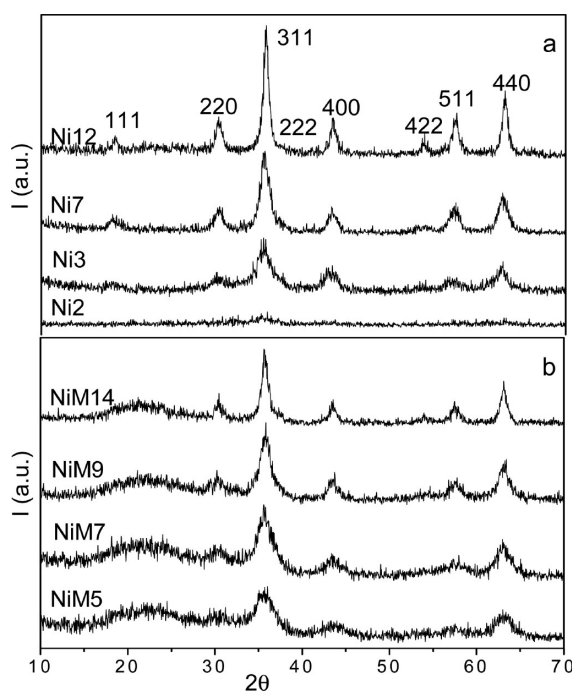


Figure 2. X-ray diffraction patterns corresponding to NiFe_2O_4 nanoparticles obtained by the solvothermal method (a) and embedded in SiO_2 matrix (b).

broadening of the diffraction maxima takes place when the particle size is reduced.¹⁵

Representative TEM images of the nanoparticles embedded in amorphous silica and without matrix are shown in Figures 3 and 4 for Co-ferrite and Ni-ferrite, respectively. For both ferrite compounds, embedded and nonembedded, nanoparticles present a regular morphology. In the case of the nano-composites, a good dispersion of the particles within the matrix

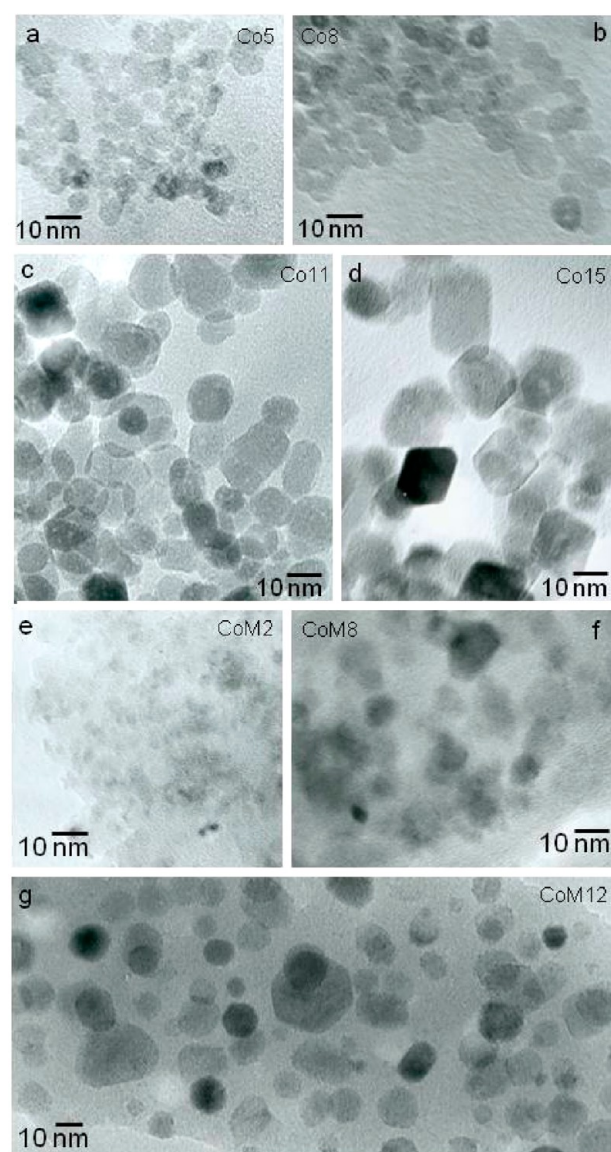


Figure 3. TEM images corresponding to CoFe_2O_4 nanoparticles obtained by the solvothermal method (a–d) and embedded in silica matrix (e–g).

can be also observed (Figures 3e–g and 4e–g). The particle size for each sample has been estimated after measuring the major dimension of 100 particles, and the estimated values for particles without and with matrix are collected in Tables 3 and 4, respectively.

The magnetic measurements have been analyzed taking into account the weight ratio of 30/70 in the $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (M: Co, Ni) prepared nanocomposites. The ZFC and FC magnetic susceptibility measured at 500 Oe up to 700 K corresponding to the $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ and MFe_2O_4 samples is shown in Figures 5 and 6 for the Co-ferrite and Ni-ferrite samples, respectively.

The blocking temperature, T_B , has been estimated for each sample from the ZFC maximum, and the obtained values have been collected in Tables 3 and 4 for nonembedded and embedded nanoparticles, respectively. It can be observed that Ni-ferrite particles present lower T_B values than Co-ferrite ones.

The well-known anisotropy energy for single-domain noninteracting nanoparticles is proportional to the anisotropy barrier $U = KV^{4,26}$

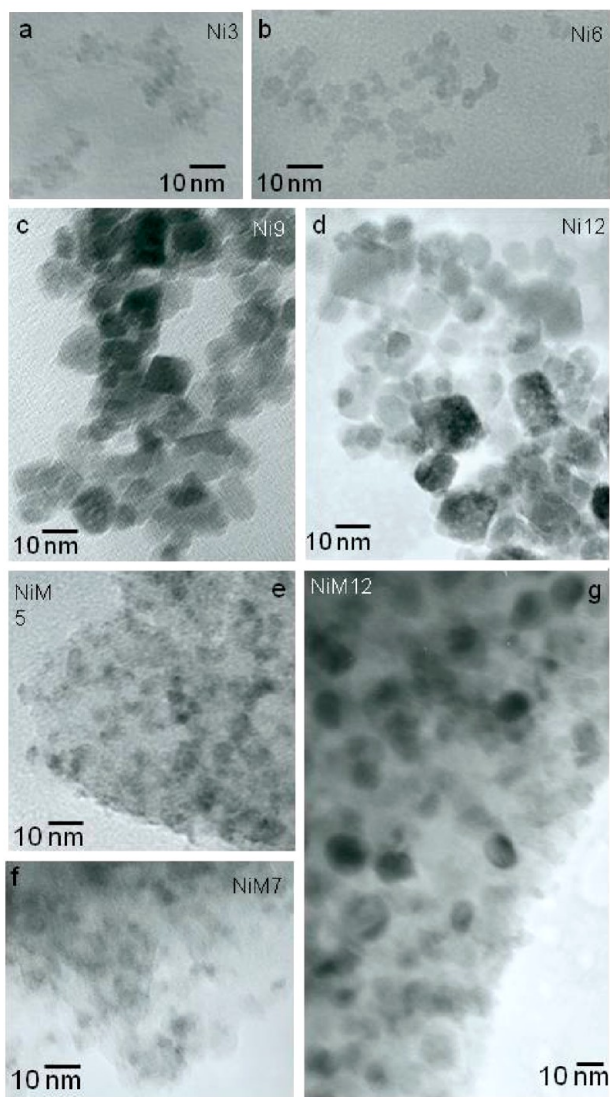


Figure 4. TEM images corresponding to NiFe_2O_4 nanoparticles obtained by the solvothermal method (a–d) and embedded in silica matrix (e–g).

$$E_a = KV \sin^2 \theta \quad (1)$$

where K is the anisotropy constant, V the particle volume, and θ the angle between the magnetic moment and the easy magnetization axis.

For noninteracting single-domain particles and in the absence of a magnetic field, the Néel–Brown expression for a measuring time $\tau_m = 100$ s can be described as follows^{4,14}

$$T_B = \left(\frac{KV}{25\kappa_B} \right) \quad (2)$$

where κ_B is the Boltzmann constant. On the other hand, when a magnetic field (H) is applied, the anisotropy barrier is modified as eq 3 indicates²⁷

$$U = KV \left(1 - \frac{H}{H_K} \right)^2 \quad (3)$$

where $H_K = (2K/M_S)$ is the anisotropy field for crystals with cubic symmetry.²⁸ This parameter relates the anisotropy of the

system with its highest magnetization (M_S : saturation magnetization), thus revealing the inherent magnetic hardness of the material. Taking into account the anisotropy barrier modification under an applied magnetic field, the blocking temperature can be described as follows for a measuring time $\tau_m = 100$ s:¹⁴

$$T_B = \frac{KV \left(1 - \frac{H}{H_K} \right)^2}{25\kappa_B} \quad (4)$$

Therefore, the higher T_B values observed in CoFe_2O_4 samples may be due to higher values of anisotropy barrier (KV) and/or higher values of H_K . Moreover, for both Co-ferrite and Ni-ferrite nanoparticles with and without matrix, an increasing blocking temperature with the augment of the particle size is also observed in accordance with eq 4. An increment of the particle size also leads to higher values of magnetic susceptibility for both Co-ferrite and Ni-ferrite particles (Figures 5 and 6). This phenomenon can be justified taking into account the increment of the proportion of coupled moment carriers when the particle size increases due to the decreasing of the surface/volume ratio.²⁴ An interesting feature occurs when the magnetic susceptibility curves corresponding to embedded and nonembedded nanoparticles of CoFe_2O_4 (Figure 5) and NiFe_2O_4 (Figure 6) are compared. While embedded and nonembedded CoFe_2O_4 particles of similar size present similar values of magnetic susceptibility, in the case of NiFe_2O_4 samples, the embedded nanoparticles present lower values than those without matrix. This fact reveals that, when it comes to NiFe_2O_4 nanoparticles, the matrix largely influences the proportion of coupled moment carriers that seems to be lower than in the case of the nanoparticles without matrix. However, the matrix does not seem to exert this role in the case of CoFe_2O_4 samples as both, embedded and nonembedded particles, present similar susceptibility values.

In this sense, through the following expression and taking the M_S values obtained from the fitting of the M versus H data (explained below), the thickness (t) of the nonmagnetic layer has been determined,² which is composed by canted spins that do not contribute to the net magnetic moment of the particle

$$M_S = M_0 \left(1 - \frac{6t}{D} \right) \quad (5)$$

where M_0 would correspond to the net magnetization of the bulk material and D is the particle size. Thereby, whereas, in the case of CoFe_2O_4 samples, the surface-layer thickness takes a value of 2.8 and 3.2 Å for nonembedded and embedded nanoparticles, respectively, in the case of Ni-ferrite samples, the surface layer for embedded nanoparticles takes a value of 5.4 Å, which is more than the double of the value corresponding to nonembedded nanoparticles, 2.5 Å. This supports the idea that, in the case of Ni-ferrite nanoparticles, the silica matrix plays a more important role in the proportion of coupled moment carriers than in Co-ferrite nanoparticles.

The magnetization versus the applied field has been measured at 5 K for all the samples. In Figure 7 are depicted some of the M versus H curves corresponding to particles of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 with and without matrix. The experimental data have been fitted to the approach to saturation law for all the samples^{14,15,29}

Table 3. Magnetic Parameters Corresponding to CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄ Particles with Different Sizes

sample	D^a (nm)	T_B (K)	H_C (Oe)	M_S (emu/g)	K (erg/cm ³)	H_K (Oe)
Co3	3	125	11 693	67.2	5.7×10^5	3200
Co4	4	164	9050	60.0	5.3×10^5	3328
Co5	5	247	6200	92.3	8.5×10^5	3470
Co6	6	295	7831	87.4	7.7×10^5	3321
Co7	7	266	8935	85.6	6.5×10^5	2880
Co8	8	312	9504	83.4	6.1×10^5	2787
Co9	9	>300	9958	85.1	6.1×10^5	2732
Co11	11	>300	10 304	84.2	6.5×10^5	2914
Co12	12	510	10 465	80.5	4.4×10^5	2057
Co15	15	>300	11 790	79.9	4.0×10^5	1886
Co16	16	560	12 313	80.2	4.1×10^5	1882
Ni2	2	16	290	21.9	1.6×10^5	2634
Ni3	3	27	286	46.8	1.7×10^5	1312
Ni6	6	34	224	66.6	1.7×10^5	921
Ni7	7	40	208	65.4	3.3×10^5	822
Ni9	9	60	214	63.9	7.9×10^4	446
Ni12	12	37	196	61.4	1.5×10^5	882

^aD: particle size.Table 4. Magnetic Parameters Corresponding to the CoFe₂O₄/SiO₂ and NiFe₂O₄/SiO₂ Nanocomposites with Different Ferrite Particle Sizes

sample	D^a (nm)	T_B (K)	H_C (Oe)	M_S (emu/g)	K (erg/cm ³)	H_K (Oe)
CoM2	2	190	10 530	36.0	1.9×10^5	3784
CoM5	5	252	10 790	44.5	4.0×10^5	3397
CoM7	7	265	11 378	53.6	4.5×10^5	3175
CoM8	8	360	13 995	71.4	4.3×10^5	2276
CoM9	9	>300	15 100	69.3	4.3×10^5	2347
CoM10	10	>300	15 871	74.0	3.8×10^5	1941
CoM12	12	500	17 019	77.8	4.0×10^5	1942
CoM17	17	477	14 530	86.8	4.0×10^5	1740
NiM5	5	63	1396	20.9	2.3×10^5	3912
NiM7	7	78	1070	26.2	2.4×10^5	3359
NiM9	9	83	560	39.0	2.7×10^5	2561
NiM12	12	126	382	43.2	2.7×10^5	2292
NiM14	14	130	413	42.9	2.7×10^5	2280

^aD: particle size.

$$M(T) = M_S \left(1 - \frac{a}{\sqrt{H}} - \frac{b}{H^2} \right) + cH \quad (6)$$

where a is a constant

$$b = \frac{8}{105} \frac{K^2}{M_S^2}$$

and c is the magnetic susceptibility at high magnetic fields. From the fitting, the magnetization to saturation (M_S) and anisotropy constant (K) have been obtained. Also, the anisotropy field (H_K) for both Co-ferrite and Ni-ferrite nanoparticles with and without matrix has been calculated.

The values have been collected in Table 3 together with the estimated coercive field (H_C) at 5 K. The saturation magnetization is very similar for both Co-ferrite nanoparticles obtained within the silica and without matrix. This is in agreement with the previously observed similar magnetic susceptibility values for both embedded and nonembedded nanoparticles, which has been justified under the consideration of an almost negligible matrix effect in the proportion of coupled moment carriers. The previously observed difference between the susceptibility values corresponding to embedded

and nonembedded Ni-ferrite particles is also reflected in the M versus H curves measured at 5 K that, in the case of particles without matrix, present higher magnetization values. Furthermore, this difference in magnetization becomes smaller with the increment of the particle size as the matrix effect becomes less important with the decreasing surface/volume ratio.

On the other hand, the higher coercive field values observed in Co-ferrite nanoparticles in comparison with the Ni-ferrite ones is in agreement with eq 7 that indicates higher coercive field values for high T_B and H_K values that are characteristic of the CoFe₂O₄ compound³⁰

$$H_C = 0.48 \frac{2K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right) \right]^a \quad (7)$$

where the exponent a takes a value between 0.5 and 1.0 depending on the particle interactions and particle volume distribution.

The saturation magnetization value is determined by the inversion degree and by the particle size. In the case of very small particles, due to the high surface/volume ratio, the proportion of coupled moment carriers is lower than in larger

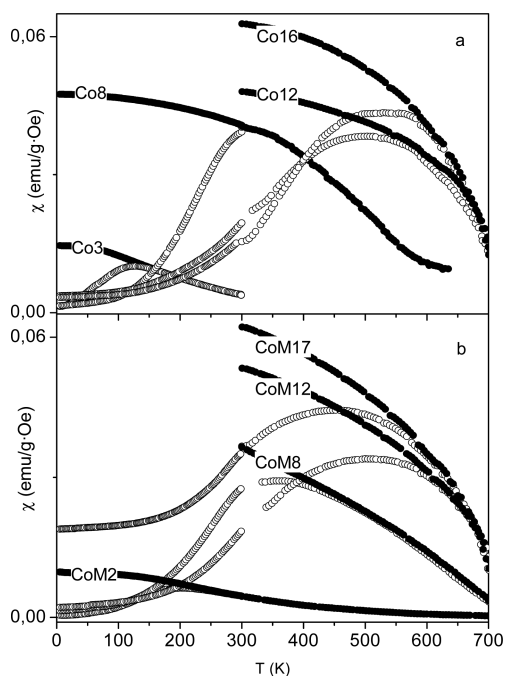


Figure 5. Magnetic susceptibility measured up to 700 K corresponding to CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the solvothermal method (a) and embedded in silica matrix (b).

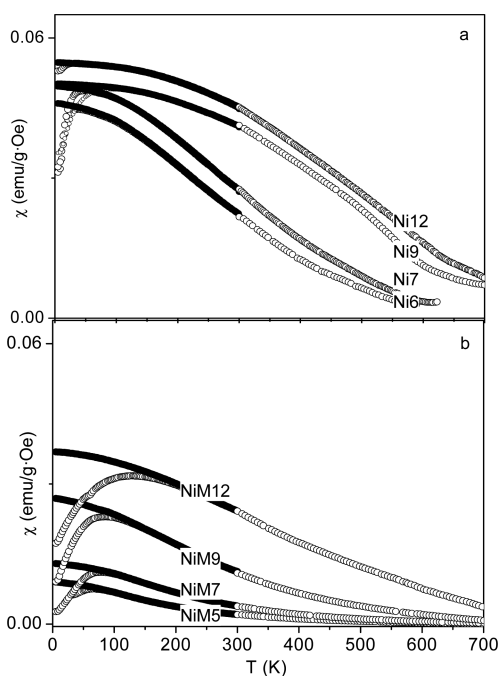


Figure 6. Magnetic susceptibility measured up to 700 K corresponding to NiFe_2O_4 nanoparticles prepared by the solvothermal method (a) and embedded in silica matrix (b).

particles, which implies as well a lower net magnetization. This particle size effect can be visualized for both Co-ferrite and Ni-ferrite samples as they present an increasing value with the augment of the particle size until 6 nm. Once the magnetization remains almost constant with the particle size, it can be considered that the magnetization is a direct consequence of the cation distribution in the spinel structure, that is, the inversion degree.

On the other hand, the anisotropy constants found for Co-ferrite and Ni-ferrite samples (see Table 3) are in agreement with previously reported values.¹⁵ Moreover, the high K and H_K values corresponding to the Co-ferrite samples reveal a higher intrinsic anisotropy that makes the systems be magnetically harder than Ni-ferrite samples.

The M versus H curves measured at 250 K for Co-ferrite and Ni-ferrite nanoparticles with and without matrix can be observed in Figure 8. All embedded and nonembedded Co-ferrite nanoparticles except those of 2 nm show similar magnetization values at 250 and 5 K (compare Figures 7 and 8) because both measurement temperatures belong to the temperature range in which the particles are in the blocking regime (see T_B values in Table 3). At 250 K, particles of 2 nm show the characteristic S-shaped M versus H curve corresponding to the superparamagnetic behavior with low saturation fields and the absence of coercivity (Figure 8). All Ni-ferrite samples illustrate superparamagnetic behavior at 250 K according to their ZFC/FC curves. In addition, M versus H curves measured at this temperature present lower magnetization values than those hysteresis loops measured at 5 K. Although, at 250 K, the Ni-ferrite samples preserve the internal ferrimagnetic order in accordance to the superparamagnetic behavior exhibited in the T_B – T_O range, the ferrimagnetic behavior is only visualized at 5 K because, at that temperature, the particles are blocked. In the superparamagnetic temperature range, the M versus H curves measured at different T values present decreasing magnetization values with the temperature increment. For these temperatures, the magnetization reflects the effective superparamagnetic moment that is the result of a collective behavior of several particle moments favored by the dipolar interparticle interactions.^{14,15} Hence, with the temperature increasing, the thermal energy overcomes the interparticle interactions, making the effective superparamagnetic moment be lower. This is the reason why M versus H curves measured at 250 K exhibit low magnetization values, because they are related to a low effective superparamagnetic moment due to the almost minimized interparticle interactions.

The coercive field dependence with the particle size at different temperatures for Co-ferrite and Ni-ferrite nanoparticles with and without matrix is depicted in Figure 9. The dependence for each ferrite system is explained below:

Co-Ferrite Samples. It can be observed in Figure 9a the coercive field dependence with the particle size measured at 5, 60, and 250 K corresponding to CoFe_2O_4 particles without and with silica matrix. According to eq 7, it is observed for all the studied particle size range a decreasing coercive field with the increasing temperature as the thermal energy favors the particle moment reversal. In the case of nonembedded nanoparticles, at 5 K, the coercivity decreases for particles ranging from 2 to 5 nm and increases for larger sizes as it has been already observed by other authors.³¹ However, at 60 K, instead of this behavior, an increasing of the coercive field is observed for particles between 2 and 8 nm, and at 250 K, the coercive field starts to increase for particles larger than 8 nm. The high H_C values found for particles between 2 and 5 nm may be related to interactions between the surface layer of different particles formed by canted spins. These interactions seem to modify the surface anisotropy, increasing the effective anisotropy,¹⁴ which is in agreement with the high H_K values corresponding to these samples (Table 3). This effect of the surface anisotropy modification becomes more important when the particle size is reduced because the surface/volume ratio increases. Therefore,

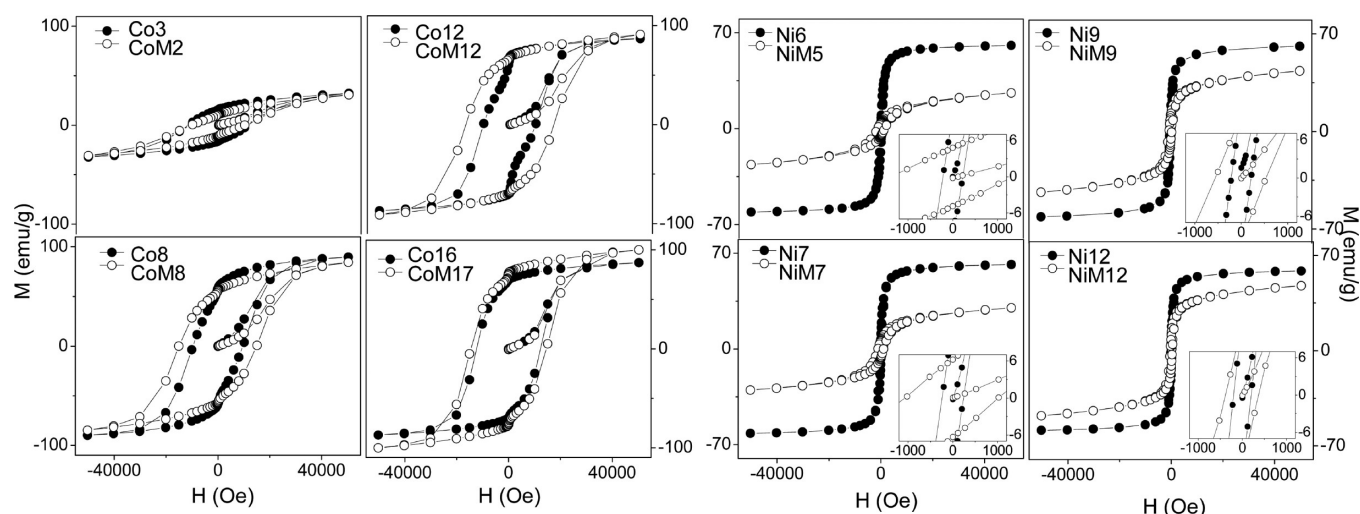


Figure 7. M vs H curves measured at 5 K corresponding to CoFe_2O_4 nanoparticles (left side) and NiFe_2O_4 nanoparticles (right side).

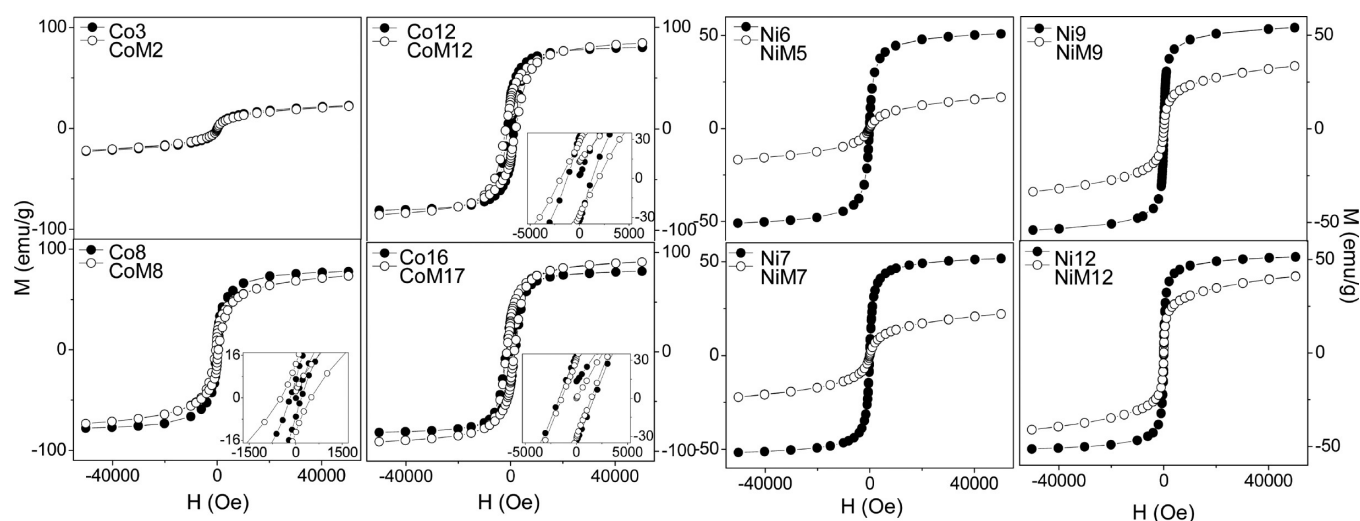


Figure 8. M vs H curves measured at 250 K corresponding to CoFe_2O_4 nanoparticles (left side) and NiFe_2O_4 nanoparticles (right side).

for particles larger than 5 nm, this effect stops being important and an increasing H_C value with the particle size characteristic of the single-domain regime is observed. As it has been previously reported,¹⁴ this kind of dependence observed in 2–5 nm particles seems to occur at low temperatures. Hence, at 60 K, this behavior is not observed probably because the thermal energy overcomes the interactions between canted surface atoms of different particles. On the other hand, the curve measured at 250 K presents an almost zero coercive field for samples with particle sizes between 2 and 8 nm, revealing that, in this particle size range, the particles behave as superparamagnetic.

When the nanoparticles are embedded in amorphous silica, they present higher H_C values at 5 K as a consequence of the mechanical stress imposed by the silica matrix.²⁴ In addition to the mechanical stress that tends to increase the magnetic hardness of the material, the matrix avoids any kind of interparticle interaction. Therefore, for particles smaller than 4 nm, the high H_C values related to the interaction between canted spins of the surface layer are not observed when they are embedded. At 250 K, the thermal energy avoids the interparticle interactions and compensates the impediment offered by the matrix to the magnetization reversal. Therefore,

embedded and nonembedded particles present similar and very low coercivity.

Ni-Ferrite Samples. The coercivity dependence with the particle size measured at 5 K can be observed in Figure 9b for NiFe_2O_4 nanoparticles with and without matrix. In the case of nonembedded nanoparticles, the coercive field dependence shows very similar H_C values for all the studied particle size range. Some factors suggesting the presence of dipolar interactions¹⁴ in Ni-ferrite samples should be considered: (1) The broad ZFC maximum; (2) the low values of K and H_K that indicate that these materials are magnetically soft, which would favor this kind of interparticle interactions;¹⁴ and (3) taking into account the experimental T_B values and the calculated H_K ones, the effective volume obtained from eq 4 corresponds to the effect of several particles as it is larger than that corresponding to a single particle. In addition, the dipolar interactions seem to be more intense with the increasing of the particle size (lower H_K values) probably because of the larger bulk magnetic moments of the particles. Therefore, this is probably the reason why the expected increasing coercivity with the increment of the particle size that characterizes the single-domain behavior is not observed. On the other hand, these

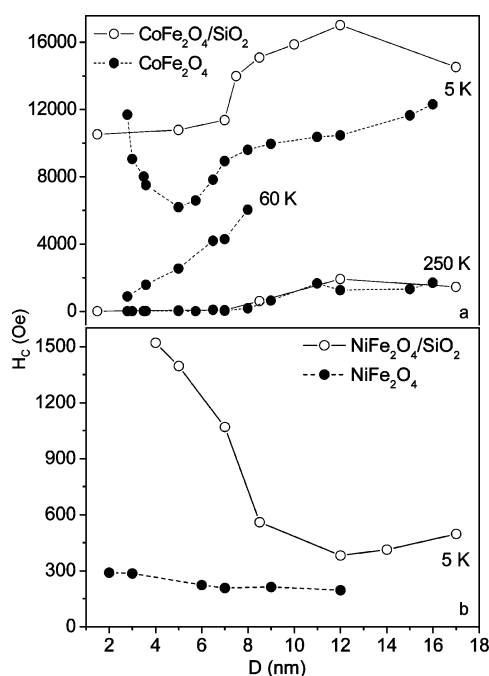


Figure 9. Coercive field values corresponding to CoFe_2O_4 (a) and NiFe_2O_4 (b) particles of different sizes at different temperatures.

dipolar interactions seem to be more important in NiFe_2O_4 nanoparticles than in CoFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 ones.^{14,15}

For all the studied particle size range, the embedded nanoparticles present higher coercive field values. In the case of particles smaller than 8 nm, the difference between the coercive field values corresponding to particles with and without matrix increases with the reduction of the particle size. In the embedded particles of smaller size, the high H_C values may be the consequence of the mechanical effect that the matrix exerts, precluding the particle moment from reversing.²⁴ This effect is more important with the increment of the surface/volume ratio. For sizes larger than 8 nm, the shape of the H_C versus size curve for embedded particles illustrates the single-domain behavior, suggesting that the dipolar interactions are minimized as a consequence of the presence of the matrix.

CONCLUSIONS

MFe_2O_4 (M: Co, Ni) nanoparticles have been solvothermally prepared together with $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (M: Co, Ni) nanocomposites in which the silica matrix has been in situ obtained through the sol–gel method. The X-ray diffraction patterns reveal that all the samples crystallize with the spinel-type structure, and the TEM images show particles with regular shapes.

The magnetic results can be interpreted under considerations of two kinds of interparticle interactions studied for each ferrite system. In the case of the Co-ferrite one, 2–5 nm particles show, at 5 K, a decreasing coercive field value with the increasing particle size due to the interaction between surface layers of different particles. On the other hand, in the case of the Ni-ferrite samples, the dipolar interactions are favored as a consequence of the low anisotropy compared with the Co-ferrite. Thus, Ni-ferrite particles ranging from 6 to 12 nm present very similar H_C values.

It has been observed that the silica matrix avoids any kind of interparticle interaction. In the case of Co-ferrite samples, the

surface-layer interactions are not observed for embedded particles, and in the case of Ni-ferrite samples, the dipolar ones are minimized.

Furthermore, it has been observed that, in the case of Co-ferrite samples, the coupled-moment carrier proportion remains almost invariable regardless of the presence of the silica matrix, accordingly to the nonmagnetic layer thickness determined for both cases. However, the thickness of the nonmagnetic layer determined for Ni-ferrite samples indicates that the matrix in this case reduces the proportion of coupled-moment carriers.

AUTHOR INFORMATION

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Thanks are due to Universidad Complutense de Madrid for a predoctoral grant, Comunidad de Madrid for the financial support under the research project S-2009/PPQ-1626, and also MICIN under the research project MAT 2010-19460. The authors are also thankful to Nubiola Inorganic Pigments for financial support.

REFERENCES

- (1) Batlle, X.; Labarta, A. Finite Size Effects in Fine Particles: Magnetic and Transport Properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, *35*, R15–R42.
- (2) Vazquez-Vazquez, C.; Lopez-Quintela, M. A.; Bujan-Núñez, M. C.; Rivas, J. Finite Size and Surface Effects on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 1663–1676.
- (3) Papaefthymiou, G. C. Nanoparticle Magnetism. *Nano Today* **2009**, *4*, 438–447.
- (4) Knobel, M.; Nunes, W. C.; Socolovsky, L. M.; Biasi, E. D.; Vargas, J. M.; Denardin, J. C. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 2836–2857.
- (5) Lu, A.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222–1244.
- (6) Tartaj, P. Superparamagnetic Composites: Magnetism with No Memory. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 333–343.
- (7) Yue-qiang, L.; Li, J.; Liu, X.; Ting-Zhen, Z.; Bang-Cai, W.; Qing-Mei, Z.; Miao, H. Saturation Magnetization and Law of Approach to Saturation for Self-Formed Ionic Ferrofluids Based on MnFe_2O_4 Nanoparticles. *Chin. J. Chem. Phys.* **2010**, *23*, 325–330.
- (8) Tannous, C.; Gieraltowski, J. The Stoner–Wohlfarth Model of Ferromagnetism. *Eur. J. Phys.* **2008**, *29*, 475–487.
- (9) Pankhurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, R167–R181.
- (10) Hill, R. J.; Craig, J. R.; Gibbs, G. V. Systematics of the Spinel Structure Type. *Phys. Chem. Miner.* **1979**, *4*, 317–339.
- (11) Fukuhara, M. Lattice Expansion of Nanoscale Compounds Particles. *Phys. Lett. A* **2003**, *313*, 427–430.
- (12) Jacob, J.; Khadar, M. A. Investigations of Mixed Spinel Structure of Nanostructured Nickel Ferrite. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 114310.
- (13) Carta, D.; Casula, M. F.; Falqui, A.; Loche, D.; Mountjoy, G.; Sangregorio, C.; Corrias, A. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni). *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8606–8615.
- (14) Blanco-Gutierrez, V.; Saez-Puche, R.; Torralvo-Fernandez, M. J. Superparamagnetism and Interparticle Interactions in ZnFe_2O_4 Nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2992–3003.
- (15) Blanco-Gutierrez, V.; Gallastegui, J. A.; Bonville, P.; Torralvo-Fernandez, M. J.; Saez-Puche, R. MFe_2O_4 (M: Co^{2+} , Ni^{2+})

Nanoparticles: Mossbauer and X-ray Absorption Spectroscopies Studies and High-Temperature Superparamagnetic Behavior. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24331–24339.

(16) Kundu, A.; Upadhyay, C.; Verma, H. C. Magnetic Properties of a Partially Inverted Zinc Ferrite Synthesized by a New Coprecipitation Technique Using Urea. *Phys. Lett. A* **2003**, *311*, 410–415.

(17) Sepelak, V.; Bergmann, I.; Feldhoff, A.; Heitjans, P.; Krumeich, F.; Menzel, D.; Litterst, F. J.; Campbell, S. J.; Becker, K. D. Nanocrystalline Nickel Ferrite, NiFe_2O_4 : Mechanosynthesis, Non-equilibrium Cation Distribution, Canted Spin Arrangement, and Magnetic Behavior. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5026–5033.

(18) Mathew, D. S.; Juang, R. An Overview of the Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and Their Synthesis in Microemulsions. *Chem. Eng. J.* **2007**, *129*, 51–65.

(19) Saez-Puche, R.; Torralvo-Fernandez, M. J.; Blanco-Gutierrez, V.; Gomez, R.; Marquina, V.; Marquina, M. L.; Perez-Mazariago, J. L.; Ridaura, R. Ferrites Nanoparticles MFe_2O_4 (M: Ni and Zn): Hydrothermal Synthesis and Magnetic Properties. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* **2008**, *47*, 133–137.

(20) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; ÓConnor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946.

(21) Blanco-Gutierrez, V.; Jimenez-Villacorta, F.; Bonville, P.; Torralvo-Fernandez, M. J.; Saez-Puche, R. X-ray Absorption Spectroscopy and Mössbauer Spectroscopy Studies of Superparamagnetic ZnFe_2O_4 Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1627–1634.

(22) Tedesco, A. C.; Oliveira, D. M.; Lacava, Z. G.; Avezedo, R. B.; Lima, E. C. D.; Morais, P. C. Investigation of the Binding Constant and Stoichiometry of Biocompatible Cobalt Ferrite Based Magnetic Fluids to Serum Albumin. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272–276*, 2404–2405.

(23) Bouvy, C.; Marine, W.; Sporken, R.; Su, B. L. Nanosized ZnO Confined inside a Faujasite Zeolite Matrix: Optical Properties. *Colloids Surf., A* **2007**, *300*, 145–149.

(24) Blanco-Gutierrez, V.; Torralvo-Fernandez, M. J.; Saez-Puche, R. Magnetic Behavior of ZnFe_2O_4 Nanoparticles: Effects of a Solid Matrix and the Particle Size. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1789–1795.

(25) Blanco-Gutierrez, V.; Urones-Garrote, E.; Torralvo-Fernandez, M. J.; Saez-Puche, R. ZnFe_2O_4 Nanoparticles: Different Magnetic Behavior When They Are Hosted in Porous Structures. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6130–6137.

(26) Blanco-Gutierrez, V.; Climent-Pascual, E.; Torralvo-Fernandez, M. J.; Saez-Puche, R.; Fernandez-Diaz, M. T. Neutron Diffraction Study and Superparamagnetic Behavior of ZnFe_2O_4 Nanoparticles Obtained with Different Conditions. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1608–1613.

(27) Zheng, R. K.; Gu, H.; Xu, B.; Zhang, X. X. The Origin of the Non-Monotonic Field Dependence of the Blocking Temperature in Magnetic Nanoparticles. *J. Phys: Condens. Matter* **2006**, *18*, 5905–5910.

(28) Virden, A.; Wells, S.; ÓGrady, K. Physical and Magnetic Properties of Highly Anisotropic Cobalt Ferrite Particles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *316*, e768–e771.

(29) Mitra, S.; Mandal, K.; Kumar, P. A. Temperature Dependence of Magnetic Properties of NiFe_2O_4 Nanoparticles Embedded in SiO_2 Matrix. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *306*, 254–259.

(30) Gubin, S. P.; Koksharov, Y. A.; Khomutov, G. B.; Yurkov, G. Y. Magnetic Nanoparticles: Preparation, Structure and Properties. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 489–520.

(31) Chinnasamy, C. N.; Jeyadevan, B.; Shinoda, K.; Tohji, K.; Djayaprawira, D. J.; Takahashi, M.; Joseyphus, R. J.; Narayanasamy, A. Unusually High Coercivity and Critical Single-Domain Size of Nearly Monodispersed CoFe_2O_4 Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2862–2864.